



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DE IRRADIACIÓN GAMMA EN POLÍMEROS  
DERIVADOS DE PIRROL SINTETIZADOS POR PLASMA

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**PRESENTA:**

OSVALDO GEOVANNI LÓPEZ GRACIA

**DIRIGIDA POR:**

DRA. ROSA MARÍA GÓMEZ ESPINOSA

DR. GUILLERMO JESÚS CRUZ CRUZ

DRA. MARÍA GUADALUPE OLAYO GONZÁLEZ



TOLUCA, MÉXICO, DICIEMBRE 2013



**UAEM** | Universidad Autónoma del Estado de México

3° (EV. DE GRADO)  
OFICIO NO 500/2013

Toluca, México, 06 de noviembre de 2013

**P. DE MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS  
OSVALDO GEOVANNI LOPEZ GRACIA  
FACULTAD DE QUIMICA  
P R E S E N T E**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dra. Rosa María Gómez Espinosa  
**PRESIDENTE**

**FIRMA**  
*Rosa María Gómez Espinosa*

Dr. David Corona Becerril  
**SECRETARIO**

*David Corona Becerril*

Dr. J. Cuauhtemoc Palacios González  
**PRIMER VOCAL**

*J. Cuauhtemoc Palacios González*

Dr. Eduardo Ordoñez Regil  
**SEGUNDO VOCAL**

*Eduardo Ordoñez Regil*

Dr. Guillermo J. Cruz Cruz  
**TERCER VOCAL**

*Guillermo J. Cruz Cruz*

Dr. Gustavo López Téllez  
**SUPLENTE**

*Gustavo López Téllez*

Dr. Manuel Gutiérrez Nava  
**SUPLENTE**

*Manuel Gutiérrez Nava*

**ATENTAMENTE**  
**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**  
*"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enriquez"*

*Guadalupe Ofelia Santamaría González*  
**M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ**  
**DIRECTORA**



c.c.p. Archivo

[www.uaemex.mx](http://www.uaemex.mx)

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Toluca • Toluca Estado de México  
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • [fquim@uaemex.mx](mailto:fquim@uaemex.mx)



## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de México por darme la oportunidad de continuar con mi formación académica.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por proporcionarme las herramientas, equipos y laboratorios necesarios para la realización de esta trabajo mediante los proyectos CB-202 y CB-203.

A CONACYT por el apoyo financiero mediante los proyectos 130190 y 154757 así como por las becas otorgadas.

A la Dra. Rosa María Gómez Espinosa por haber confiado en mí sin conocerme, por las recomendaciones para mejorar el trabajo pero sobre todo por todo el apoyo proporcionado.

Al Dr. Guillermo Jesús Cruz Cruz y a la Dra. María Guadalupe Olayo González por haber confiado en mí aun conociéndome, por todos los consejos, la orientación, disciplina y la formación que he adquirido gracias a ellos. Muchas gracias por todo.

Al Dr. David Corona Becerril, Dr. J. Cuauhtemoc Palacios González y Dr. Eduardo Ordoñez Regil por sus valiosas colaboraciones para mejorar el trabajo.

Al Dr. José Antonio Puértolas Rafeles y al M.C. Francisco Javier Pascual Aranza por todo el apoyo y amistad durante la estancia realizada en Zaragoza, España.

A la M. C. Alejandra Núñez Pineda por el apoyo en la realización de los análisis termogravimétricos.

Al C. Jorge Pérez por la ayuda brindada en la toma de las micrografías en los análisis de microscopía electrónica de barrido.

Al Lic. Juan José Millán Gómez por su disposición y la ayuda en los diferentes trámites que realice durante estos años.

A los catedráticos del posgrado en Ciencias Químicas por brindarme los conocimientos que me ayudaron a realizar mi proyecto de investigación.



A mi familia, en especial a mi mamá Patricia Gracia y a mi mamá Gloria Morales por estar siempre conmigo y apoyarme de forma incondicional en cada una de mis decisiones, las amo y sin ustedes no hubiera podido concluir con esta etapa de mi formación.

A Paco por la ayuda en la metodología, la medición del ángulo de contacto y sobre todo por decirme el color de los electrones, protones y neutrones. A Maribel por la ayuda durante el proyecto de investigación así como los buenos y gratos momentos. A Lili por toda su ayuda, apoyo y especialmente por su amistad.

A Sol hermoso por todos los buenos momentos juntos, por ayudarme a realizar diversos trámites y sobre todo por presionarme para que terminara la escritura de mi tesis, así como con las correcciones. Gracias bro.

A Tzaznan por motivarme a continuar con mi formación y darme la oportunidad de ser parte en el crecimiento de Marysol.

A Javier Solis, Jorge Pliego, Gabriel Constantinescu, Kasra Mohaghegh y Maryam Saadvandi por todos los buenos momentos, consejos, las largas pláticas, las cervezas, el whisky y sobre todo por su amistad.

A Chío, Tania, Javier, Salvador, Salomón, Harim y Cinthia<sup>†</sup> por la compañía durante las asignaturas, seminarios, comidas, salidas, etc. Al empezar la maestría no esperaba encontrar grandes personas y sobre todo grandes amigos. Gracias.

Y a todas las personas y amigos que fueron parte de esta gran experiencia.

“Suffer the pain of discipline or suffer the pain of regret.”



## ÍNDICE GENERAL

|                                                      |       |
|------------------------------------------------------|-------|
| ÍNDICE GENERAL .....                                 | v     |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....                              | viii  |
| ÍNDICE DE TABLAS .....                               | xi    |
| ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS .....                       | xii   |
| RESUMEN .....                                        | xiii  |
| ABSTRACT .....                                       | xiv   |
| INTRODUCCIÓN .....                                   | xv    |
| Referencias.....                                     | xvi   |
| OBJETIVO .....                                       | xviii |
| Objetivos particulares: .....                        | xviii |
| HIPÓTESIS .....                                      | xviii |
| CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS .....                        | 1     |
| 1.1 Polímeros .....                                  | 1     |
| 1.2 Polipirrol .....                                 | 2     |
| 1.3 Polimerización por plasma.....                   | 4     |
| 1.3.1 Longitud de Debye .....                        | 5     |
| 1.3.2 Comportamiento colectivo .....                 | 6     |
| 1.3.3 Colisiones .....                               | 7     |
| 1.4 Radiaciones ionizantes.....                      | 10    |
| 1.4.1 Radiación ionizante-partículas.....            | 11    |
| 1.4.1.1 Radiación alfa ( $\alpha$ ) .....            | 11    |
| 1.4.1.2 Radiación beta ( $\beta$ ).....              | 12    |
| 1.4.1.2.1 Radiación beta positiva ( $\beta^+$ )..... | 12    |
| 1.4.1.2.2 Radiación beta negativa ( $\beta^-$ )..... | 13    |



|                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.4.2 Radiación ionizante-electromagnética .....                        | 14        |
| 1.4.2.1 Radiación gamma ( $\gamma$ ) .....                              | 16        |
| 1.5 Interacción de la radiación gamma ( $\gamma$ ) con la materia ..... | 18        |
| 1.6 Interacción de la radiación gamma ( $\gamma$ ) con polímeros.....   | 19        |
| 1.6.1 Excitación e ionización .....                                     | 19        |
| 1.6.2 Reacciones secundarias .....                                      | 19        |
| 1.7 Técnicas de caracterización.....                                    | 23        |
| 1.7.1 Espectroscopia infrarroja.....                                    | 23        |
| 1.7.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....                    | 25        |
| 1.7.3 Microscopía electrónica de barrido .....                          | 26        |
| 1.7.4 Ángulo de contacto .....                                          | 27        |
| 1.7.5 Conductividad eléctrica .....                                     | 28        |
| 1.7.6 Análisis termogravimétrico .....                                  | 30        |
| Referencias.....                                                        | 31        |
| <b>CAPÍTULO II. METODOLOGÍA .....</b>                                   | <b>36</b> |
| 2.1 Síntesis .....                                                      | 36        |
| 2.2 Irradiación de los polímeros.....                                   | 38        |
| 2.3 Caracterización de polipirroles.....                                | 40        |
| 2.3.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier .....       | 40        |
| 2.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....                           | 40        |
| 2.3.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....                    | 40        |
| 2.3.4 Ángulo de Contacto.....                                           | 41        |
| 2.3.5 Conductividad Eléctrica .....                                     | 42        |
| 2.3.6 Análisis termogravimétrico .....                                  | 42        |
| Referencias.....                                                        | 43        |



|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| CAPÍTULO III. RESULTADOS.....                                     | 45 |
| 3.1 Análisis estructural .....                                    | 45 |
| 3.1.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier ..... | 45 |
| 3.1.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X.....              | 46 |
| 3.1.2.1 Carbono (C1s) .....                                       | 49 |
| 3.1.2.2 Nitrógeno (N1s).....                                      | 60 |
| 3.1.2.3 Oxígeno (O1s) .....                                       | 68 |
| 3.1.2.4 Yodo (I3d 5/2).....                                       | 75 |
| 3.2 Análisis morfológico .....                                    | 81 |
| 3.3 Ángulo de Contacto .....                                      | 84 |
| 3.4 Conductividad Eléctrica.....                                  | 85 |
| 3.5 Análisis termogravimétrico .....                              | 86 |
| Referencias.....                                                  | 87 |
| CONCLUSIONES .....                                                | 89 |
| ANEXO I.....                                                      | 91 |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. 1. Arreglo de cadenas en polímeros. ....                                                         | 1  |
| Figura 1. 2. Estructura atómica del Pirrol. ....                                                           | 2  |
| Figura 1. 3. Polipirrol (a) comercial lineal y (b) entrecruzado y dopado por plasma. ....                  | 3  |
| Figura 1. 4. Plasmas terrestres naturales. ....                                                            | 4  |
| Figura 1. 5. Plasmas terrestres artificiales. ....                                                         | 5  |
| Figura 1. 6. Representación esquemática de la longitud de Debye ( $\lambda_D$ ). ....                      | 6  |
| Figura 1. 7. Comportamiento de las partículas en un gas normal-aire (a) y un plasma (b). ..                | 6  |
| Figura 1. 8. Colisiones en un plasma. ....                                                                 | 7  |
| Figura 1. 9. Descarga de resplandor en aire. ....                                                          | 8  |
| Figura 1. 10. Mecanismo de polimerización por deshidrogenación por plasma del polipirrol.<br>.....         | 9  |
| Figura 1. 11. Capacidad de penetración de las partículas $\alpha$ , $\beta$ y la radiación $\gamma$ . .... | 11 |
| Figura 1. 12. Partícula alfa ( $\alpha$ ). ....                                                            | 12 |
| Figura 1. 13. Partícula beta ( $\beta$ ). ....                                                             | 13 |
| Figura 1. 14. Efecto fotoeléctrico. ....                                                                   | 14 |
| Figura 1. 15. Efecto Compton. ....                                                                         | 14 |
| Figura 1. 16. Formación de pares. ....                                                                     | 15 |
| Figura 1. 17. Interacciones de los fotones con la materia. ....                                            | 16 |
| Figura 1. 18. Radiación gamma ( $\gamma$ ). ....                                                           | 16 |
| Figura 1. 19. Esquema de desintegración del cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ ). ....                          | 18 |
| Figura 1. 20. Espectrofotómetro infrarrojo. ....                                                           | 24 |
| Figura 1. 21. Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (IR-FT).....                        | 25 |
| Figura 1. 22. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X. ....                                               | 26 |



|                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. 23. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....                                                                                                                                      | 27 |
| Figura 1. 24. Interacción de fuerzas en el ángulo de contacto. ....                                                                                                                                      | 28 |
| Figura 1. 25. Esquema de funcionamiento de un TGA.....                                                                                                                                                   | 31 |
| Figura 2. 1. Diagrama de síntesis.....                                                                                                                                                                   | 37 |
| Figura 2. 2. Etapas del reactor al (a) inicio, (b) durante y (c) término de la síntesis. ....                                                                                                            | 37 |
| Figura 2. 3. Película de Polipirrol (PPy/I).....                                                                                                                                                         | 38 |
| Figura 2. 4. Viales con las muestras de PPy/I. ....                                                                                                                                                      | 38 |
| Figura 2. 5. Lápices de acero inoxidable utilizados para el almacenamiento de <sup>60</sup> Co.....                                                                                                      | 39 |
| Figura 2. 6. Irradiador industrial JS-6500 Nordion Categoría IV, almacenamiento húmedo.<br>.....                                                                                                         | 39 |
| Figura 2. 7. Método goniométrico. ....                                                                                                                                                                   | 41 |
| Figura 2. 8. Dispositivo de placas paralelas. ....                                                                                                                                                       | 42 |
| Figura 3. 1. Espectro infrarrojo de PPy/I a 0, 50, 100, 200, 400 y 800 KGy. ....                                                                                                                         | 46 |
| Figura 3. 2. Espectro survey de XPS de las películas de polipirrol a diferentes dosis de irradiación.....                                                                                                | 47 |
| Figura 3. 3. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital C1s de los PPy/I a las diferentes dosis de irradiación: a) 0 kGy, b) 50 kGy, c) 100 kGy, d) 200 kGy, e) 400 kGy y f) 800 kGy. .... | 52 |
| Figura 3. 4 Esquema de las posibles estructuras de PPy/I obtenidas mediante la polimerización por plasma. ....                                                                                           | 53 |
| Figura 3. 5. Posible participación de los estados H-CN-C <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> -C-C <sub>2</sub> en los fragmentos de polipirrol.....                                                            | 53 |
| Figura 3. 6. Posible participación del estado C=CH-C.....                                                                                                                                                | 54 |
| Figura 3. 7. Posible participación del estado C <sub>3</sub> -C-N.....                                                                                                                                   | 54 |
| Figura 3. 8. Posible participación de los enlaces C=CC-C.....                                                                                                                                            | 55 |



|                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3. 9. Posible participación de los estados $C=CN-C$ , $C=CN-O$ y $C_3-C-I$ en la estructura del polímero.....                                                                                     | 55 |
| Figura 3. 10. Posible participación de los estados $C=CN-N$ y $C=CC-I$ .....                                                                                                                             | 56 |
| Figura 3. 11. Posible participación de los estados químicos con enlaces múltiples $C=C=C$ , $C=C=O$ , $C\equiv C-C$ y $C\equiv C-O$ .....                                                                | 56 |
| Figura 3. 12. Relación del porcentaje de área respecto a la energía máxima de enlace con el núcleo (BE) para todas las dosis de irradiación.....                                                         | 58 |
| Figura 3. 13. Porcentaje de estados H, X, O' y H' para el orbital C1s.....                                                                                                                               | 60 |
| Figura 3. 14. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital N1s de los PPy/I a las diferentes dosis de irradiación: a) 0 kGy, b) 50 kGy, c) 100 kGy, d) 200 kGy, e) 400 kGy y f) 800 kGy..... | 63 |
| Figura 3. 15. Posible participación del enlace C-NH-C.....                                                                                                                                               | 64 |
| Figura 3. 16. Participación de los estados $C-NC-C$ , $C=N-C$ y $C=N-O$ .....                                                                                                                            | 64 |
| Figura 3. 17. Posible formación de los estados químicos $C=N-H$ , $C-NO-C$ y $N=N-C$ .....                                                                                                               | 65 |
| Figura 3. 18. Relación del porcentaje de área respecto a la energía máxima de enlace con el núcleo (BE) para todas las dosis de irradiación.....                                                         | 66 |
| Figura 3. 19. Porcentaje de estados H, X, O' y H' para el orbital N1s.....                                                                                                                               | 68 |
| Figura 3. 20. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s de los PPy/I a las diferentes dosis de irradiación: a) 0 kGy, b) 50 kGy, c) 100 kGy, d) 200 kGy, e) 400 kGy y f) 800 kGy..... | 71 |
| Figura 3. 21. Posible participación de los estados químicos Si-O-Si, C-O-Si y C-O-C durante: a) el proceso de síntesis y b) la irradiación con gammas.....                                               | 73 |
| Figura 3. 22. Esquemización de los estados químicos $C=O$ , $C-O-I$ , $C-O-N$ y $N=O$ .....                                                                                                              | 73 |
| Figura 3. 23. Relación del porcentaje de área respecto a la energía máxima de enlace con el núcleo (BE) para todas las dosis de irradiación.....                                                         | 75 |



|                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3. 24. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital I3d de los PPy/I a las diferentes dosis de irradiación: a) 0 kGy, b) 50 kGy, c) 100 kGy, d) 200 kGy, e) 400 kGy y f) 800 kGy. .... | 78 |
| Figura 3. 25. Estados químicos del Yodo.....                                                                                                                                                              | 79 |
| Figura 3. 26. Relación del porcentaje de área respecto a la energía máxima de enlace con el núcleo (BE) para todas las dosis de irradiación.....                                                          | 80 |
| Figura 3. 27. Micrografías de PPy/I sin irradiar. ....                                                                                                                                                    | 81 |
| Figura 3. 28. Micrografías de PPy/I a 50 kGy.....                                                                                                                                                         | 81 |
| Figura 3. 29. Micrografías de PPy/I a 100 kGy.....                                                                                                                                                        | 82 |
| Figura 3. 30. Micrografías de PPy/I a 200 kGy.....                                                                                                                                                        | 82 |
| Figura 3. 31. Micrografías de PPy/I a 400 kGy.....                                                                                                                                                        | 83 |
| Figura 3. 32. Micrografías de PPy/I a 800 KGy. ....                                                                                                                                                       | 83 |
| Figura 3. 33. Ángulo de contacto de PPy/I a las diferentes dosis con agua destilada y solución Krebs-Ringer. ....                                                                                         | 84 |
| Figura 3. 34. Conductividad eléctrica de PPy-I respecto a la temperatura para las diferentes dosis de irradiación. ....                                                                                   | 85 |
| Figura 3. 35. Termograma de PPy/I para todas las dosis de irradiación.....                                                                                                                                | 86 |
| Figura 3. 36. Termograma diferencial de PPy/I para todas las dosis de irradiación. ....                                                                                                                   | 87 |

### ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. 1. Desarrollo cronológico en la ciencia de polímeros. ....                  | 2  |
| Tabla 2. 1. Composición química y concentración de la solución Krebs-Ringer. ....    | 41 |
| Tabla 3. 1. Porcentaje elemental y relación atómica de PPy/I a diferentes dosis..... | 48 |
| Tabla 3. 2. Posibles estados químicos para carbono.....                              | 57 |
| Tabla 3. 3. Principales estados químicos de nitrógeno. ....                          | 65 |



|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| Tabla 3. 4. Principales estados para Oxígeno..... | 74 |
| Tabla 3. 5. Principales estados para Yodo. ....   | 79 |

## ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

BE.- Energía de enlace atómico.

Bq.- Becquerel.

Estados H.- Estados hidrogenados.

Estados H'.- Estados hidrogenados secundarios.

Estados O'.- Otros estados secundarios.

Estados X.- Estados entrecruzados.

eV.- Electronvolts.

FWHM.- Anchura a la altura media.

IR-FTIR.- Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier.

kGy.- Kilogray.

Ppy/I.- Polipirrol dopado con yodo.

Py.- Pirrol.

SEM.- Microscopía Electrónica de Barrido.

TGA.- Análisis termogravimétrico.

XPS.- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.

$\alpha$ .- Radiación alfa.

$\beta$ .- Radiación beta.

$\gamma$ .- Radiación gamma.



## RESUMEN

En esta tesis se describe el efecto de la irradiación gamma sobre polímeros derivados de pirrol sintetizados por plasma. Se utilizaron dosis de 50, 100, 200, 400 y 800 kGy. La evolución de la estructura se estudió mediante IR-FTIR y XPS. El espectro infrarrojo muestra que los polímeros por plasma derivados de pirrol presentan en su estructura enlaces: N-H, C-H, C=O, además de enlaces triples y dobles consecutivos. Los polímeros irradiados en el intervalo de 0 a 800 kGy muestran mediante FTIR los mismos grupos funcionales en su estructura sin cambios significativos. Sin embargo, un análisis más detallado por XPS permite la asignación de estados químicos superficiales, tales como: C=CH-C, C=CC-C, C-NH-C, C-NC-C, etc., y muestra que la mayoría de estos estados están presentes en todos los polímeros aunque con diferente participación. Un posible mecanismo indica que conforme se incrementa la dosis de irradiación se llevan a cabo procesos de deshidrogenación incrementando la fragmentación, el entrecruzamiento y la formación de enlaces múltiples.

La fragmentación y la degradación térmica de los materiales se estudiaron mediante la técnica de TGA, indicando que en los primeros 100°C ocurre pérdida de humedad y de compuestos ligeros que se formaron durante la irradiación gamma. La degradación principal para todos los polímeros ocurre de 150 a 700°C, la estabilidad térmica es independiente de la dosis de irradiación en el intervalo estudiado.

La morfología se estudió con la técnica SEM. Antes de la irradiación, los polímeros presentan una superficie uniforme y prácticamente lisa, sin embargo, al irradiar con gammas la transferencia de energía incrementa la rugosidad y fragmentación del material. La rugosidad y los grupos funcionales de la superficie redujeron el ángulo de contacto con agua conforme se incrementó la dosis de irradiación. Los polímeros son hidrofílicos ya que para todas las dosis el ángulo de contacto es menor a 90°.

Se calculó la conductividad eléctrica respecto a la temperatura en el intervalo de 25 a 100°C. La conductividad se incrementa con la temperatura y es ligeramente mayor en los polímeros irradiados, cercana a  $10^{-2}$  S/m.



## ABSTRACT

This work studies the effect of gamma irradiation at doses of 50, 100, 200, 400 and 800 kGy on polymers obtained from pyrrole synthesized by plasma. The evolution of the structure was studied by IR-FTIR and XPS. The FTIR spectra show that polypyrroles have N-H, C-H, C=O, triple and consecutive double bonds in their structure. The irradiated polymers show the same chemical groups in their structure without significant changes. Nevertheless, a more detailed analysis by XPS allows the identification of superficial chemical states, such as: C=CH-C, C=CC-C, C-NH-C, C-NC-C, etc., and shows that most of these states are present in all polymers but with different participation. One possible mechanism indicates that as the irradiation dose increases, dehydrogenation processes are performed increasing fragmentation, crosslinking and formation of multiple bonds.

The fragmentation and thermal degradation were studied by TGA, indicating that the loss of moisture and light compounds formed during gamma irradiation occurs in the firsts 100°C. The main degradation of all polymers occurs from 150° to 700°C, suggesting that the thermal stability is independent of the irradiation dose in the interval studied.

Morphology was studied using SEM techniques. Before irradiation, the polymer presented a uniform and practically smooth surface, however, after gamma irradiation, the applied energy increased roughness and macro fragmentation. The roughness and functional groups on the surface reduced the contact angle with water as the irradiation dose increased. However, the polymers are hydrophilic, because for all doses the contact angle is smaller than 90°.

Electrical conductivity was calculated respect to temperature in the interval from 25 to 100°C. Conductivity increases with temperature and is slightly greater in the irradiated polymers, close to  $10^{-2}$  S/m.



# INTRODUCCIÓN

Los polímeros por plasma presentan estructura entrecruzada y pueden tener aplicaciones como biomateriales o en la modificación superficial de otros polímeros y materiales en general <sup>[1-4]</sup>. La polimerización por plasma es una técnica de síntesis de materiales en fase gaseosa de alta energía <sup>[5-13]</sup> impulsada por la energía cinética que alcanzan las partículas dentro de un campo eléctrico. Este método de síntesis permite hacer reactivos a muchos compuestos que bajo otras circunstancias serían estables permitiendo obtener productos que difícilmente se lograrían por técnicas convencionales.

El polipirrol es un polímero semiconductor con aplicaciones potenciales en baterías, celdas, capacitores o como implantes en el cuerpo humano. Los polipirroles obtenidos por plasma han obtenido buenos resultados en estudios sobre el restablecimiento de la comunicación neuronal en lesiones de médula espinal <sup>[14]</sup>. Se busca incrementar el entrecruzamiento mediante irradiación gamma para mejorar estos resultados.

Dentro del espectro electromagnético, la radiación gamma presenta la longitud de onda más corta, menor a los rayos X. Aunque los intervalos espectrales de ambos tipos de radiaciones se pueden llegar a sobreponer en alguna región, la principal diferencia se encuentra en el origen, los rayos gamma se originan en el núcleo atómico o en la aniquilación de partículas, mientras que los rayos X son extranucleares <sup>[15]</sup>.

La radiación gamma es ampliamente utilizada para la esterilización de materiales quirúrgicos, cosméticos, medicamentos y alimentos, ya que degrada las cadenas de ADN de los microorganismos impidiendo su reproducción. También puede ser usada en la modificación de las propiedades de los materiales ya que promueve la excitación de la estructura con la consecuente generación de radicales libres y la ionización del material. Las especies resultantes son altamente reactivas con los demás átomos del material y/o el entorno modificando su estructura y propiedades. La radiación gamma es capaz de iniciar estas reacciones en cualquier fase, temperatura y/o presión. El trabajo está organizado de la siguiente manera, en el primer capítulo se detallan los fundamentos sobre las principales áreas de estudio del trabajo. En el segundo capítulo se describe la metodología, materiales y equipos empleados



para llevar a cabo la síntesis, irradiación y caracterización de los polímeros. El tercer capítulo presenta una discusión sobre los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización. En la última parte se presentan las conclusiones obtenidas.

## Referencias.

- [1] Arefi-Khonsari, F., Tatoulian, M., Bretagnol, F., Bouloussa, O. & Rondelez, F. 2005. Processing of polymers by plasma technologies. *Surface and Coatings Technology*, 200, 14-20.
- [2] Gallino, E., Massey, S., Tatoulian, M. & Mantovani, D. 2010. Plasma polymerized allylamine films deposited on 316L stainless steel for cardiovascular stent coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205, 2461-2468.
- [3] Rajagopalan, R. & Iroh, J. O. 2003. Characterization of polyaniline–polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study. *Applied Surface Science*, 218, 58-69.
- [4] Yuan, Y., Liu, C. & Yin, M. 2008. Plasma polymerized *n*-butyl methacrylate coating with potential for re-endothelialization of intravascular stent devices. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19, 2187-2196.
- [5] Cruz, G. J., Morales, J. & Olayo, R. 1999. Films obtained by plasma polymerization of pyrrole. *Thin Solid Films*, 342, 119-126.
- [6] Guerin, D. C., Hinshelwood, D. D., Monolache, S., Denes, F. S. & Shamamian, V. A. 2002. Plasma polymerization of thin films: Correlations between plasma chemistry and thin film character. *Langmuir*, 18, 4118-4123.
- [7] Choukourov, A., Biederman, H., Slavinska, D., Hanley, L., Grinevich, A., Boldryeva, H. & Mackova, A. 2005. Mechanistic Studies of Plasma Polymerization of Allylamine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 23086-23095.
- [8] Iriyama, Y. & Hanawa, M. 2001. Plasma Polymerization of Pyrrole and Structures and Properties of the Polymerized Films. *Polymer Journal*, 33, 419-423.



- [9] Chen, M., Yang, T.-C. & Ma, Z.-G. 1998. Plasma polymerization of styrene with controlled particle energy. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36, 1265-1270.
- [10] John, J., Sivaraman, S., Jayalekshmy, S. & Anantharaman, M. R. 2010. Investigations on the mechanism of carrier transport in plasma polymerized pyrrole thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 935-939.
- [11] Paosawatyanong, B., Tapaneeyakorn, K. & Bhanthumnavin, W. 2010b. AC plasma polymerization of pyrrole. *Surface and Coatings Technology*, 204, 3069-3072.
- [12] Paosawatyanong, B., Kamphiranon, P., Bannarakkul, W., Srithana-Anant, Y. & Bhanthumnavin, W. 2010a. Doping of polythiophene by microwave plasma deposition. *Surface and Coatings Technology*, 204, 3053-3058.
- [13] Friedrich, J. 2011. Mechanisms of plasma polymerization - Reviewed from a chemical point of view. *Plasma Processes and Polymers*, 8, 783-802.
- [14] Cruz, G. J., Mondragon-Lozano, R., Diaz-Ruiz, A., Manjarrez, J., Olayo, R., Salgado-Ceballos, H., Olayo, M. G., Morales, J., Alvarez-Mejia, L., Morales, A., Mendez-Armenta, M., Plascencia, N., Del Carmen Fernandez, M. & Rios, C. 2012. Plasma polypyrrole implants recover motor function in rats after spinal cord transection. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23, 2583-92.
- [15] Iturbe, J. L. 2001. Radioquímica Fundamentos, México, Universidad Autónoma del Estado de México.



## **OBJETIVO**

Estudiar los cambios en las propiedades provocados por irradiación gamma en polímeros derivados de pirrol sintetizados por plasma.

### ***Objetivos particulares:***

1. Estudiar las condiciones de polimerización de pirrol por plasma de baja energía.
2. Estudiar la estructura química de los polímeros en función de la dosis de irradiación.
3. Estudiar las propiedades estructurales, morfológicas, térmicas, hidrofílicas y eléctricas de los polímeros en función de la dosis de irradiación.

## **HIPÓTESIS**

La irradiación gamma modifica las propiedades de los materiales favoreciendo el grado de entrecruzamiento, aumentando la rugosidad en el material, y esto permitiría mayor biocompatibilidad y conductividad eléctrica.



# CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS

## 1.1 Polímeros

Un polímero es una sustancia de masa molecular elevada que está formada por muchas unidades pequeñas (monómeros) que se repiten, enlazándose unas a otras formando cadenas. Si las cadenas tienen pocos monómeros se les llama oligómeros, sin embargo no hay un número mínimo de monómeros que marque la división entre oligómeros y polímeros, ya que cada caso es diferente. En algunos casos el mínimo es de 100 monómeros, en otros casos se establece un peso molecular mínimo de 1500 g/mol. A lo largo de las cadenas se presentan diversas fuerzas de atracción que dependen de los átomos que las forman, generalmente un polímero presenta buenas propiedades mecánicas y son utilizados en diversas áreas y con múltiples funciones. Los polímeros pueden formarse con un solo tipo de monómero (**homopolímeros**) o diferentes clases de monómeros (**copolímeros**), además de grupos funcionales u otros elementos añadidos a las cadenas para cumplir alguna función específica. Las propiedades de los polímeros son consecuencia del arreglo de las cadenas, la Figura 1.1 muestra diferentes arreglos de cadenas <sup>[1,2]</sup>. Algunas características que tenga el polímero dependen fundamentalmente de la técnica de síntesis. <sup>[1-3]</sup>. La Tabla 1.1. Resume los acontecimientos más importantes en la historia de los polímeros.

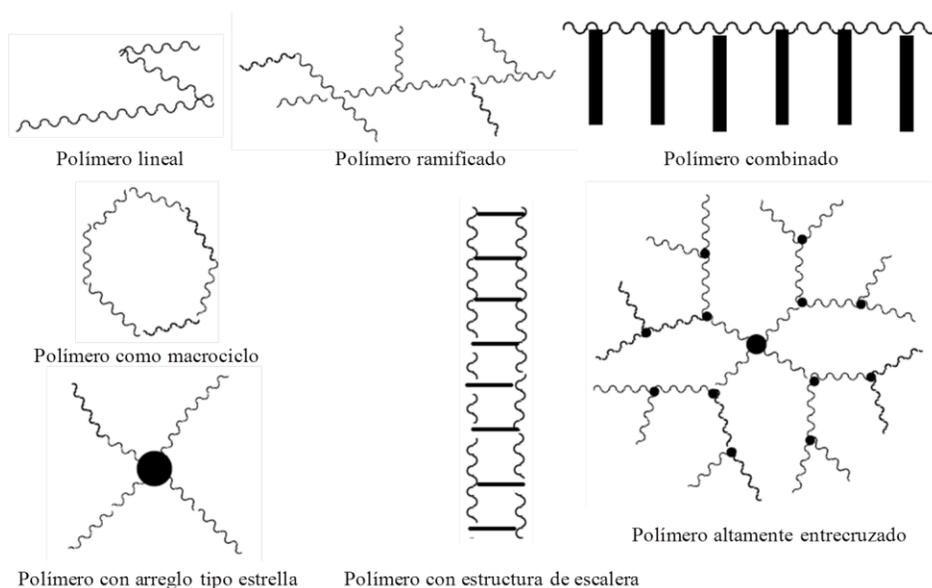


Figura 1. 1. Arreglo de cadenas en polímeros.



Tabla 1. 1. Desarrollo cronológico en la ciencia de polímeros.

| Año       | Suceso                                                                                                                                           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1838      | Payen extrae exitosamente celulosa $(C_6H_{10}O_5)_n$ de la madera.                                                                              |
| 1844      | Goodyear desarrolla la vulcanización del caucho natural.                                                                                         |
| 1866      | Berthelot descubre que el estireno se transforma en resina cuando se calienta a $200^\circ C$ por pocas horas.                                   |
| 1900      | Aparecen los “plásticos industriales”.                                                                                                           |
| 1920      | Staudinger introduce el término macromoléculas y define su estructura, por lo que es conocido como el padre de la ciencia de las macromoléculas. |
| 1940-1950 | Desarrollo universal de la petroquímica y plásticos comunes (PVC, PE, PP, ABS, PET, Poliamidas, Policarbonatos, etc.).                           |
| 1960      | Desarrollo de polímeros de alto rendimiento (Polisulfonas, Polimidas, Cristales líquidos, etc.).                                                 |
| 1970-1980 | Creación de copolímeros menos costosos y mezclas de polímeros.                                                                                   |
| 2000      | Premio Nobel a Alan Heeger, Alan MacDiarmid y Hideki Irikawa por su trabajo con polímeros conductores.                                           |

## 1.2 Polipirrol

El Pirrol (Py) es un compuesto orgánico aromático heterocíclico formado por 4 átomos de carbono, 5 de hidrógeno y 1 de nitrógeno ( $C_4H_5N$ ), ver Figura 1.2.

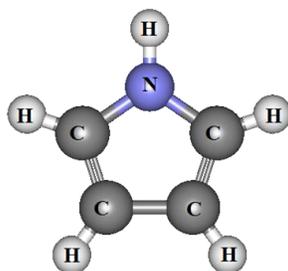


Figura 1. 2. Estructura atómica del Pirrol.



Es un líquido incoloro que se oscurece con el aire, es miscible en la mayor parte de los solventes orgánicos, soluble en agua al 6% y presenta ebullición a 129°C y 1 atm<sup>[4]</sup>. En su estructura tiene el grupo amina y posee enlaces conjugados que promueven biocompatibilidad y conductividad eléctrica.

Los polímeros derivados de Pirrol son denominados Polipirroles y poseen múltiples aplicaciones, tanto por sus propiedades biológicas como semiconductoras<sup>[5-9]</sup>. El polipirrol comercial es un polímero de cadena lineal, ver Figura 1.3 (a). Un proceso común para obtener este polímero es mediante síntesis oxidativas<sup>[5, 10-11]</sup>, sin embargo, este tipo de síntesis involucra una gran cantidad de reactivos que dejan residuos en el producto final, por lo que en aplicaciones biológicas en las que se requiere que no haya residuos que generen efectos adversos en el organismo es necesario utilizar otras técnicas de síntesis con menos reactivos. En la polimerización por plasma, no se involucran iniciadores, catalizadores o terminadores, ya que durante la síntesis solo interviene el monómero de partida y los dopantes necesarios para mejorar alguna propiedad específica del polímero<sup>[5, 7, 12]</sup>. En el dopaje por plasma el elemento dopante forma parte de la estructura del material. En el dopaje químico el elemento dopante se agrega una vez que el polímero ya está formado, debido a esto no forma parte de su estructura. Por estas razones los polímeros de este trabajo se sintetizaron utilizando la técnica de polimerización por plasma, los polímeros por plasma generalmente presentan una estructura entrecruzada, ver Figura 1.3 (b).

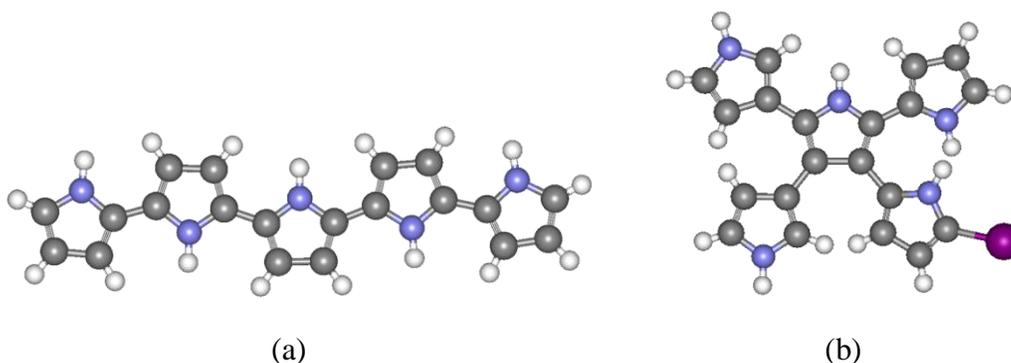


Figura 1. 3. Polipirrol (a) comercial lineal y (b) entrecruzado y dopado por plasma.



### 1.3 Polimerización por plasma

Antes de explicar este tipo de polimerización es importante describir que es un plasma así como sus características principales.

*Un Plasma es un gas ionizado cuasi neutral compuesto por partículas neutras y cargadas eléctricamente que presenta comportamiento colectivo y es sensible a la presencia de campos eléctricos y magnéticos*<sup>[13-15]</sup>.

El plasma es “cuasi neutral”, porque es lo suficiente neutro para cumplir con la condición de que el número de iones positivos es igual al de iones negativos, pero puede ser afectado por fuerzas electromagnéticas<sup>[13-15]</sup>.

Los plasmas son también conocidos como el cuarto estado de la materia y es el más abundante, aproximadamente el 99%, del universo, se encuentra en este estado (estrellas, rayos cósmicos, polvo estelar, nebulosas, etc.). Algunos ejemplos de plasmas terrestres naturales son los rayos durante una tormenta, la ionosfera, el fuego y las auroras boreales, ver Figura 1.4. Sin embargo la mayoría de los plasmas en nuestro entorno no ocurren de forma natural, para generar un plasma artificial se debe incrementar la energía en la materia, ya sea de forma térmica, nuclear, eléctrica, etc. Ejemplos de estos plasmas se encuentran en ciertos tipos de pantallas planas (pantallas de plasma), en tubos/focos fluorescentes, soldadura de arco eléctrico, y son ampliamente usados en descargas industriales, ver Figura 1.5.



Fuego



Rayo



Aurora boreal

Figura 1. 4. Plasmas terrestres naturales.

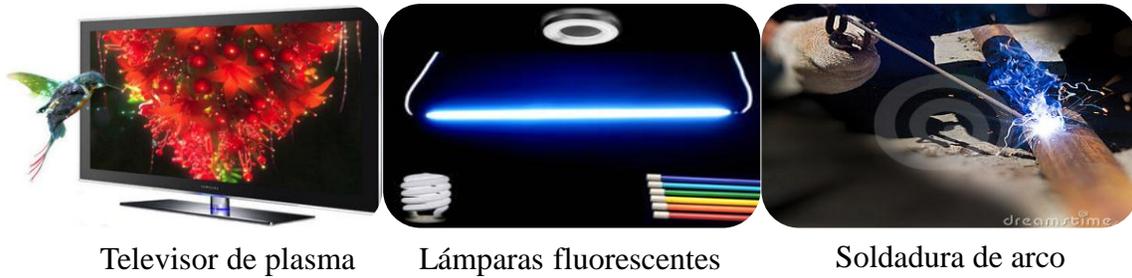


Figura 1. 5. Plasmas terrestres artificiales.

Todos los gases presentan cierto grado de ionización, pero no todos los gases ionizados son plasma, para que sean considerados como plasma deben de cumplir con 3 condiciones [13-15].

- 1) Longitud de Debye.
- 2) Comportamiento colectivo.
- 3) Colisiones.

### 1.3.1 Longitud de Debye

Una característica fundamental del plasma es su habilidad para blindar los potenciales eléctricos que le son aplicados. Si se aplica un campo eléctrico dentro del plasma insertando dos esferas cargadas, cada esfera atraerá partículas con cargas opuestas formando nubes de iones o electrones alrededor de la esfera. El espesor de este blindaje es conocido como longitud de Debye ( $\lambda_D$ ). Si la dimensión L de un sistema es mucho mayor que  $\lambda_D$ , entonces cada vez que las concentraciones locales de una carga surjan o potenciales externos sean introducidos al sistema, estos serán protegidos en una corta distancia en comparación con L, dejando el resto del plasma libre de los campos o potenciales eléctricos grandes. Ver Figura 1.6.

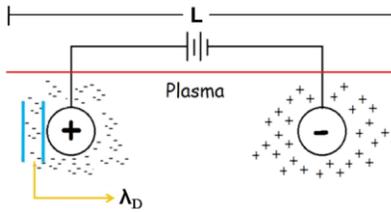


Figura 1. 6. Representación esquemática de la longitud de Debye ( $\lambda_D$ ).

### 1.3.2 Comportamiento colectivo

En un gas normal como el aire, las partículas se mueven libremente en cualquier dirección, no hay fuerzas electromagnéticas de gran influencia y la fuerza de gravedad es muy pequeña debido a su poca masa. Las moléculas se mueven sin perturbaciones hasta que hacen contacto con otras moléculas, estas colisiones dirigen el movimiento de las partículas aleatoriamente.

En un plasma la situación es completamente diferente, las partículas cargadas se mueven generando concentraciones positivas o negativas dando lugar a campos eléctricos, el movimiento de las cargas también puede generar corrientes eléctricas y por lo tanto campos magnéticos. Estos campos afectan el movimiento de todas las partículas cargadas. Los movimientos no dependen únicamente de las condiciones locales, sino también son influenciados por regiones remotas, es decir que las partículas en el plasma interactúan entre sí aún a grandes distancias. Un plasma no se forma con un grupo pequeño de partículas ionizadas, debe existir una cantidad considerable de partículas con comportamiento colectivo. Ver Figura 1.7.

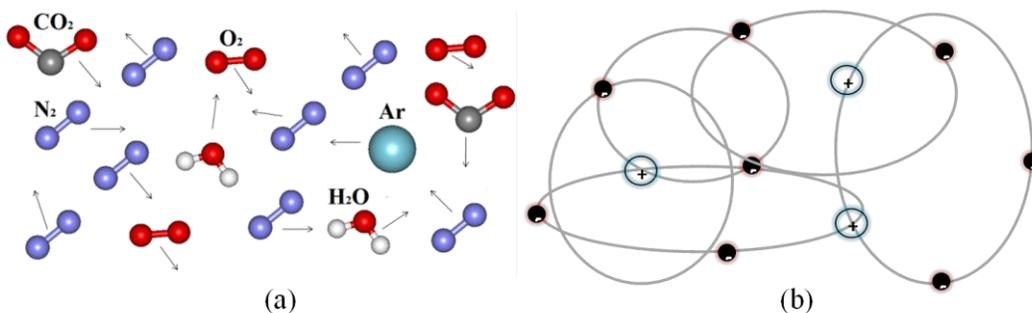


Figura 1. 7. Comportamiento de las partículas en un gas normal-aire (a) y un plasma (b).



### 1.3.3 Colisiones

Debido a los campos electromagnéticos que rigen el movimiento de las partículas dentro del plasma es común que existan colisiones. El encuentro más común es entre pares de partículas (colisiones binarias). Existen diferentes tipos de colisiones:

- ❖ Elásticas, el momento se redistribuye entre las partículas y la energía cinética total permanece sin cambios.
- ❖ Inelásticas, el momento se redistribuye entre las partículas, pero una fracción de la energía cinética inicial es convertida en energía interna en una o más partículas (formación de iones).
- ❖ Superelásticas, la energía cinética se incrementa después de la colisión, el momento es conservado y la energía interna pasa a energía cinética.

Se debe de cumplir con la condición de  $\omega\tau > 1$  donde  $\omega$  es la frecuencia de oscilaciones típicas en el plasma y  $\tau$  el tiempo entre colisiones con átomos neutrales. Ver Figura 1.8 <sup>[13-15]</sup>.

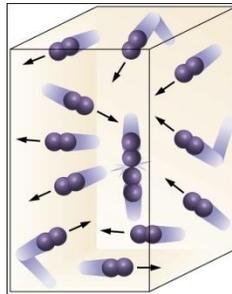


Figura 1. 8. Colisiones en un plasma.

Una vez descritas las condiciones para que se produzcan los plasmas se puede explicar la polimerización por plasma. Este tipo de polimerizaciones se llevan a cabo en fase gaseosa por medio de descargas eléctricas. Las reacciones químicas ocurren en una cámara sellada a la cual se le aplica una diferencia de potencial, bajo estas condiciones, el gas de la cámara se ilumina con un color que depende de la naturaleza química de la atmósfera del reactor. La luz que emite es el resultado de procesos de absorción y emisión de energía por los átomos del gas que asimilan energía del campo eléctrico y después de un tiempo muy corto la regresan en forma de luz. A este proceso se le llama descargas de resplandor, que es el re-



sultado de los plasmas de baja energía. Durante el tiempo que las moléculas absorben energía son muy susceptibles de reaccionar químicamente por lo que al introducir un monómero se obtiene un polímero. En la Figura 1.9. Se muestra una descarga de resplandor a baja presión en aire.

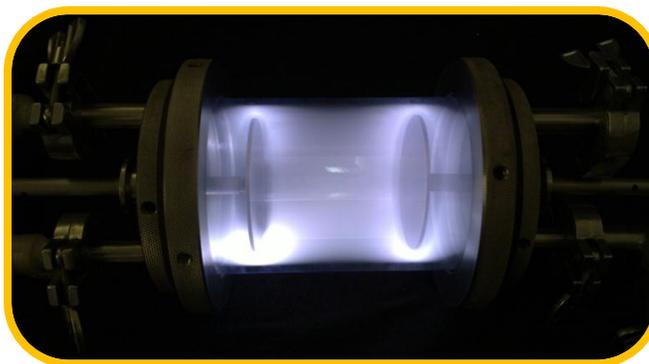


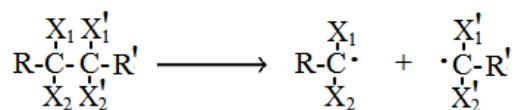
Figura 1. 9. Descarga de resplandor en aire.

Los únicos compuestos químicos participantes en las reacciones químicas son moléculas reactivas y polímeros con diferente crecimiento, todos derivados del o los monómeros base.

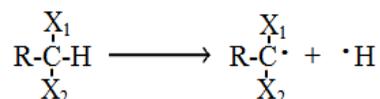
Las reacciones de polimerización se llevan a cabo en medio de descargas eléctricas y son promovidas por las constantes colisiones entre el monómero, electrones e iones acelerados por el campo eléctrico aplicado al sistema. Primero, los monómeros forman radicales y se recombinan. Si el monómero tiene estructura homogénea, las colisiones con las partículas reactivas del plasma se llevan a cabo en prácticamente todos los átomos. Esto genera que el crecimiento de las cadenas tenga lugar por cualquier átomo de la estructura, lo que puede resultar en estructuras tridimensionales de polímeros entrecruzados y no necesariamente en cadenas lineales <sup>[16-18]</sup>.

El inicio de la fragmentación de las moléculas en el plasma está representado por dos tipos de reacción:

❖ Ruptura del enlace C-C



❖ Eliminación de un átomo de hidrogeno



El Pirrol presenta en cada uno de sus cinco extremos un átomo de hidrogeno, por lo tanto se puede decir que los enlaces formados por estos átomos son los más susceptibles de romperse durante las colisiones, generando radicales que permitirán el crecimiento del polímero, de aquí que el mecanismo de reacción propuesto en la mayoría de las polimerizaciones por plasma sea por deshidrogenación [16-18]. Las partículas cargadas durante este tipo de síntesis adquieren energía en el intervalo de 1-10 eV [14-15], además dos o más partículas podrían impactar en un punto específico del anillo pirrólico en un intervalo de tiempo muy corto, debido a esto también es posible la ruptura de anillos durante la polimerización por plasma. La Figura 1.10. Es una representación del mecanismo de polimerización por plasma del polipirrol.

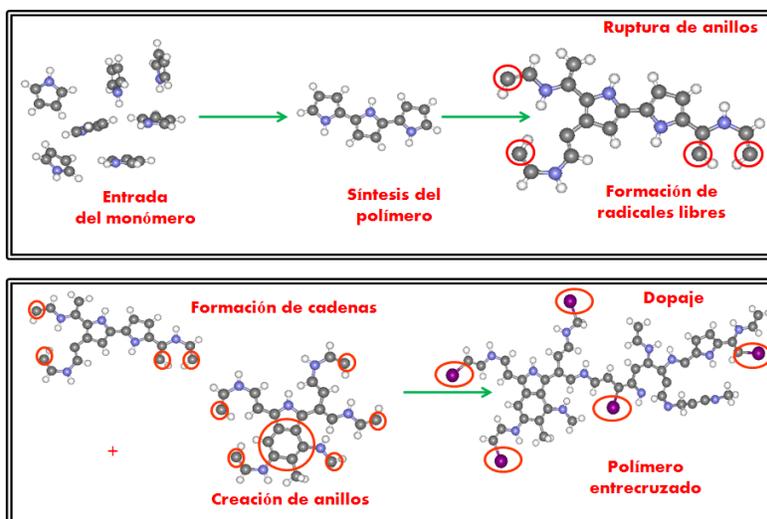


Figura 1. 10. Mecanismo de polimerización por deshidrogenación por plasma del polipirrol.



## 1.4 Radiaciones ionizantes

La radiación ionizante tiene múltiples aplicaciones. Las centrales nucleares producen electricidad mediante uranio radioactivo. En la industria se utilizan rayos X en el control de calidad para observar las estructuras internas de los aparatos fabricados. En las operaciones de registro de pozos petrolíferos y para medir la densidad de la humedad en los suelos se utiliza material radioactivo. La gran mayoría de las señales de emergencia, salida y/o tráfico contienen tritio radiactivo para brillar en la oscuridad en caso de ausencia o falta de electricidad.

En medicina los rayos X permiten obtener radiografías para detectar lesiones. En la actualidad se utilizan radiofármacos y radiaciones para la identificación y tratamiento de tumores. La radiación gamma es comúnmente usada para la esterilización de productos biomédicos como sangre y tejidos o de uso médico como batas de quirófano, jeringas, etc. En los alimentos la irradiación prolonga la vida de anaquel y elimina aproximadamente el 99.9% de agentes patógenos sin modificar el sabor, color, olor y las propiedades nutritivas por lo que son aptos para el consumo humano. En polímeros se utiliza la radiación gamma debido a que genera reordenamiento molecular modificando la estructura del material. Es un método ampliamente utilizado para la modificación de las propiedades eléctricas, morfológicas, térmicas, etc. <sup>[19-20]</sup>. Con el objetivo de estudiar la evolución de las propiedades superficiales, eléctricas y morfológicas, los polipirroles sintetizados por plasmas de este trabajo se irradiaron con gammas. Dentro de las radiaciones ionizantes se encuentran las partículas alfa, beta y fotones (radiación electromagnética), que poseen la energía necesaria para liberar electrones en los átomos. *Las radiaciones alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) y gamma ( $\gamma$ ) son emisiones que se producen por la desintegración de núcleos atómicos en partículas subatómicas y radiación electromagnética.* El poder de penetración de cada una de ellas es diferente. Las partículas  $\alpha$  presentan poca capacidad de penetración, pues pueden ser detenidas con hojas de papel común, pero tienen un gran poder de ionización. Las partículas  $\beta$  tienen menor poder de ionización pero más capacidad de penetración ya que para detenerlas se necesitan materiales con mayor densidad como láminas de metal. La radiación  $\gamma$  tiene tanto poder de penetración que solo es detenida por una gruesa pared de plomo, pero tiene menor capaci-



dad de ionización que las partículas  $\alpha$  y  $\beta$ . La Figura 1.11 es una representación de la capacidad de penetración de estas radiaciones ionizantes <sup>[19-22]</sup>.

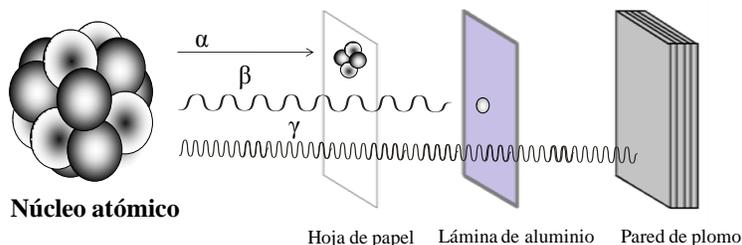


Figura 1. 11. Capacidad de penetración de las partículas  $\alpha$ ,  $\beta$  y la radiación  $\gamma$ .

Algunos tipos de radiación con energía relativamente baja, como la luz ultravioleta, pueden ionizar en determinadas circunstancias. Para identificar a la radiación que siempre causa ionización, se establece un límite energético inferior para la radiación ionizante, que se suele situar en torno a 10 keV.

### 1.4.1 Radiación ionizante-partículas

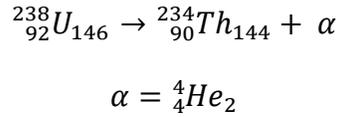
Consta de partículas cargadas, electrones, positrones, protones, partículas alfa, iones pesados (átomos ionizados), etc. Este tipo de radiación ionizante interactúa con la materia mediante la fuerza de Coulomb, que les hace repeler o atraer electrones de átomos y moléculas en función de su carga eléctrica <sup>[19-22]</sup>.

#### 1.4.1.1 Radiación alfa ( $\alpha$ )

Las partículas alfa son conjuntos de dos protones y dos neutrones, es decir, núcleos de átomos de helio (He) eyectados del núcleo de un átomo radiactivo. La emisión de este tipo de radiación ocurre en general en átomos de elementos muy pesados, como el uranio (U), el torio (Th) o el radio (Ra). El núcleo de estos átomos tiene muchos más neutrones que protones y eso los hace inestables. Cuando un núcleo se desintegra y emite una partícula alfa, el átomo cambia la composición de su núcleo. Su número atómico (el número de protones) y su número de neutrones disminuyen en dos, mientras que su número másico se reduce en



cuatro. Por ejemplo, la desintegración alfa del uranio 238 ( $^{238}\text{U}$ ) a torio 234 ( $^{234}\text{Th}$ ) se representa por:



\*El superíndice de la izquierda es el número másico (número de protones más neutrones), el subíndice de la izquierda es el número atómico (número de protones) y el subíndice de la derecha es el número de neutrones.

Las partículas alfa presentan energías cinéticas entre 4 y 7.5 MeV <sup>[19]</sup>. Este tipo de partículas son muy pesadas y gracias a su doble carga positiva pueden ionizar casi cualquier material, por ejemplo al entrar en contacto con el aire puede producir hasta 30,000 pares de iones <sup>[19-22]</sup>. Una representación de las partículas  $\alpha$  se puede apreciar en la Figura 1.12.

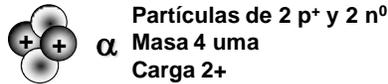


Figura 1. 12. Partícula alfa ( $\alpha$ ).

### 1.4.1.2 Radiación beta ( $\beta$ )

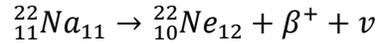
Una partícula beta puede ser un negatrón ( $\beta^-$ ) siendo similar a un electrón o un positrón ( $\beta^+$ ), el positrón es la antipartícula del electrón, tiene la misma masa y propiedades que el electrón, salvo su carga, cuya magnitud es exactamente la misma que la del electrón, pero de signo positivo. El tipo de partícula beta emitida depende de la cantidad de protones y neutrones presentes en el núcleo, si esta cantidad es similar, el núcleo es estable, sin embargo el núcleo generalmente presenta una mayor cantidad de neutrones, esta diferencia se incrementa en átomos muy pesados. Los emisores beta pueden ser de peso atómico alto o bajo.

#### 1.4.1.2.1 Radiación beta positiva ( $\beta^+$ )

Cuando el número de protones en el núcleo es mayor al número de neutrones la estabilidad se logra mediante la transformación de un protón en un neutrón, entonces el núcleo emite



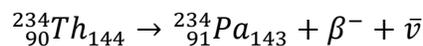
un positrón ( $\beta^+$ ) y una partícula sin carga eléctrica con una masa mucho menor que la del electrón llamada neutrino ( $\nu$ ). El nuevo núcleo tiene entonces un protón menos y un neutrón más:



Cuando el positrón ha cedido la mayoría de su energía cinética, termina por colisionar con un electrón, con lo que se aniquilan ambos; la radiación de aniquilación producida es casi siempre la de dos fotones de 0.511 keV que se desplazan en sentidos separados por 180°.

#### 1.4.1.2.2 Radiación beta negativa ( $\beta^-$ )

Si hay un exceso de neutrones, el núcleo se estabilizaría si pudiera emitir un neutrón. Sin embargo, lo más frecuente es que ese exceso de neutrones se equilibre mediante un mecanismo combinado que consiste en transformar al neutrón en un negatrón ( $\beta^-$ ) y un protón. El protón se conserva en el núcleo en tanto que se emiten dos partículas: el negatrón y un anti-neutrino. El nuevo núcleo tiene, entonces, un neutrón menos y un protón más. El torio 234, resultado de la desintegración alfa del uranio 238, es un isótopo que no es estable pues se desintegra mediante radiación  $\beta^-$  al isótopo protactinio 234:



Las energías beta máximas típicas oscilan desde 18.6 keV para el tritio ( ${}^3\text{H}$ ) a 1.71 MeV <sup>[20]</sup> para el fósforo 32 ( ${}^{32}\text{P}$ ). El alcance de las partículas beta en el aire es de unos 3.65 m por MeV de energía cinética <sup>[20]</sup>. La Figura 1.13 esquematiza una partícula  $\beta$ .

- $\beta$  Partículas similares a los electrones  
carga 1- (negatrón:  $\beta^-$ )  
carga 1+ (positrón:  $\beta^+$ )

Figura 1. 13. Partícula beta ( $\beta$ ).



### 1.4.2 Radiación ionizante-electromagnética

Es producida por partículas sin carga. Los tipos más comunes de radiación ionizante indirecta son los generados por fotones con energía superior a 10 keV (rayos X y rayos gamma) y todos los neutrones. Los fotones de los rayos X y gamma interactúan con la materia y causan ionización de tres maneras diferentes:

1. Los fotones de energía más baja interactúan sobre todo mediante el efecto fotoeléctrico, el fotón cede toda su energía a un electrón, que abandona el átomo o molécula, y desaparece. Figura 1.14.

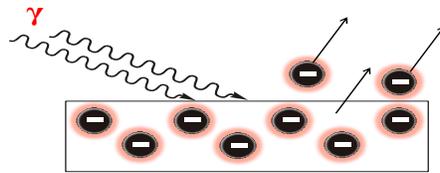


Figura 1. 14. Efecto fotoeléctrico.

2. Los fotones de energía intermedia interactúan fundamentalmente mediante el efecto Compton, un fotón y un electrón colisionan esencialmente como partículas. El fotón continúa su trayectoria en una nueva dirección con su energía disminuida, mientras que el electrón liberado parte con el resto de la energía entrante (menos la energía de unión del electrón al átomo o a la molécula). Figura 1.15.

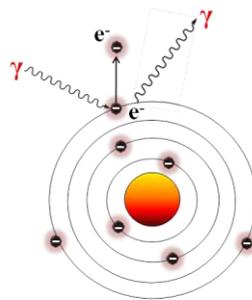


Figura 1. 15. Efecto Compton.

3. El fotón desaparece, y en su lugar aparece una pareja electrón-positrón. Estos electrones y positrones energéticos se comportan entonces como radiación ionizante directa. A medida que pierde energía cinética, un positrón puede llegar a encontrarse con un electrón, y las



partículas se aniquilarán entre sí. Entonces se emiten dos fotones de 0.511 MeV (por lo general) desde el punto de aniquilación, a 180° uno de otro.

La producción de pares sólo es posible con fotones cuya energía sea superior a 1.02 MeV. (Sin embargo, cerca de 1.02 MeV, el efecto Compton predomina todavía. La producción de pares predomina con energías más altas.). Ver Figura 1.16.

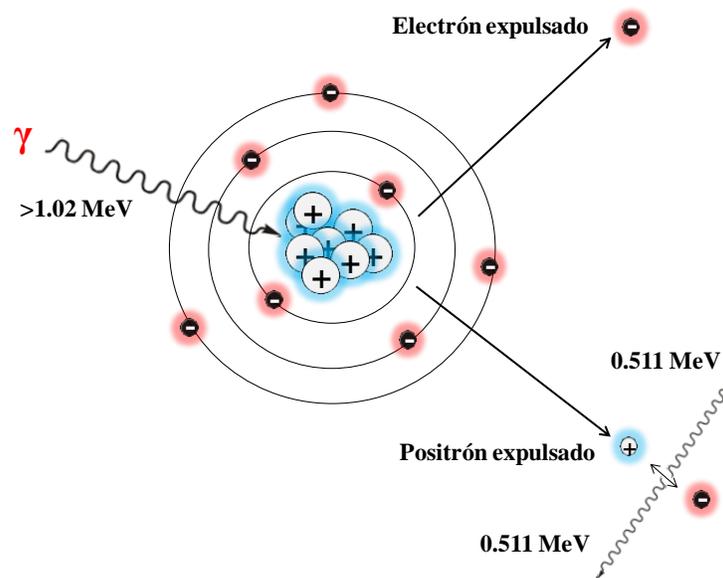


Figura 1. 16. Formación de pares.

La energía del fotón y el material con el que interactúa determinan qué interacción es la más probable. La Figura 1.17 muestra las regiones en las que predomina cada tipo de interacción en función de la energía del fotón y del número atómico del elemento con el cual interacciona.

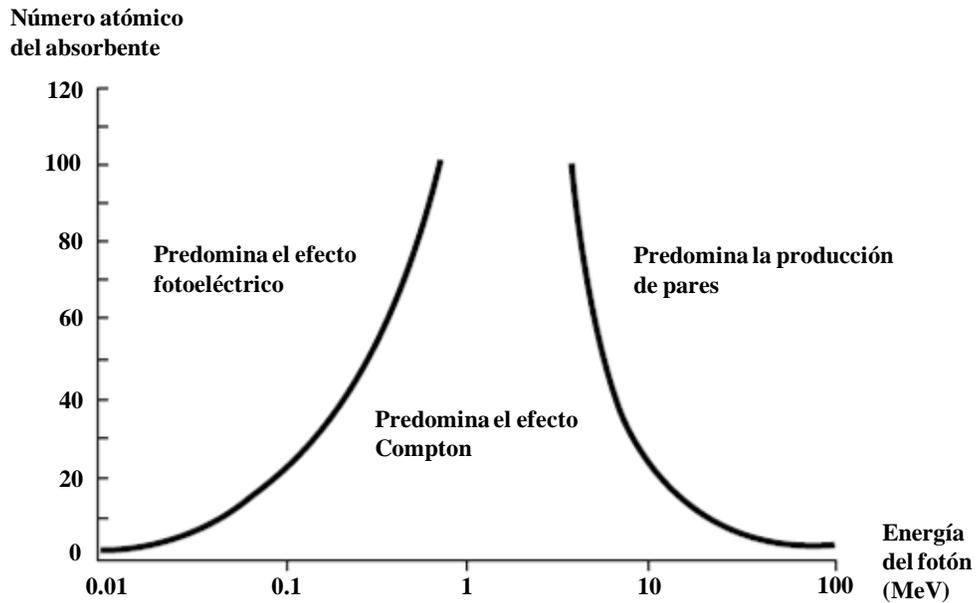


Figura 1. 17. Interacciones de los fotones con la materia.

#### 1.4.2.1 Radiación gamma ( $\gamma$ )

La radiación gamma es radiación electromagnética emitida por el núcleo cuando experimenta una transición de un estado excitado a uno de menor energía; el número de protones y neutrones del núcleo no varía en estas transiciones. El núcleo por lo general permanece en un estado de mayor energía después de una desintegración alfa o beta, es decir, los rayos gamma se emiten a menudo después de una desintegración alfa o beta. Los rayos gamma también pueden ser el resultado de la captura de un neutrón (cuando un neutrón colisiona con un núcleo atómico formando un núcleo más pesado), o por dispersión inelástica de partículas subatómicas en los núcleos <sup>[19, 21-22]</sup>. Figura 1.18.

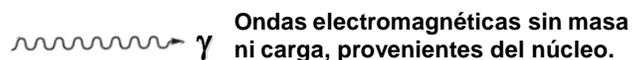


Figura 1. 18. Radiación gamma ( $\gamma$ ).



La irradiación gamma ( $\gamma$ ) es usada en estudios donde se requiere gran poder de penetración, A continuación se mencionan algunas definiciones y unidades utilizadas en estudios de irradiación de acuerdo a la Comisión Internacional de Unidades y Medidas de Radiación (ICRU):

*Dosis absorbida. Es la cantidad dosimétrica fundamental de la radiación ionizante, es la energía que la radiación ionizante imparte a la materia por unidad de masa.* En el S.I. la unidad de dosis absorbida es el Gray (Gy) y equivale a 1 J/kg de masa irradiada.

*Actividad. Son las desintegraciones nucleares por unidad de tiempo.* En el S.I. el Becquerel (Bq) es la unidad relacionada con la actividad y equivale a una desintegración nuclear por segundo.

Las principales fuentes de irradiación gamma ( $\gamma$ ) son cesio 137, el cual es un producto de la fisión del uranio 235, y el cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ )<sup>[23]</sup>, producido por irradiación neutrónica del cobalto 59 en un reactor nuclear, tiene una vida media de 5.27 años, un gramo de  $^{60}\text{Co}$  contiene aproximadamente 1.85 TBq de radiactividad, puede irradiar a una velocidad de 0.5 Gray de radiación ionizante por minuto.

El  $^{60}\text{Co}$  decae por desintegración  $\beta^-$  al isótopo estable níquel 60 ( $^{60}\text{Ni}$ ). En el proceso de desintegración el  $^{60}\text{Co}$  emite un neutrón con una energía de 0.31 MeV y luego dos rayos gammas con energías de 1.17 y 1.33 MeV, respectivamente. La Figura 1.19 muestra el esquema de desintegración del  $^{60}\text{Co}$ .

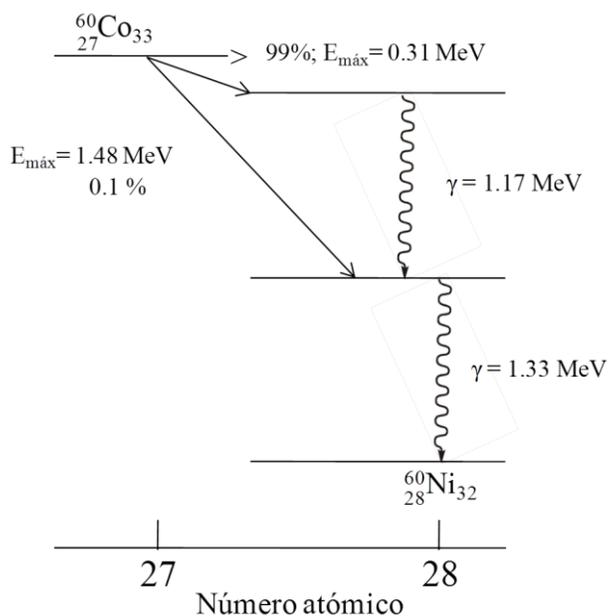


Figura 1. 19. Esquema de desintegración del cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ ).

### 1.5 Interacción de la radiación gamma ( $\gamma$ ) con la materia

Uno de los principales usos de la radiación gamma es la esterilización de alimentos, equipo médico, cosméticos, etc. Esto se debe a la capacidad de la radiación gamma de atravesar las células vivas generando iones y radicales libres que a su vez provocan otros cambios moleculares en las células afectadas, dependiendo de la magnitud de estos cambios es posible inhibir a los microorganismos.

Dentro de una célula existen diversas moléculas susceptibles de sufrir cambios por irradiación gamma, sin embargo el ADN es el blanco biológico más crítico. 2 Gy es capaz de provocar cientos de lesiones en el ADN. Algunas de estas lesiones pueden ser reparables, pero la cantidad de lesiones que permanecen sin reparar se manifiestan en forma de mutaciones en los genes, que se incrementan conforme aumenta la dosis de irradiación. Estas lesiones sin reparar también causan cambios en el número y la estructura de los cromosomas.

Uno de los primeros efectos de la irradiación es la inhibición de la división celular, este efecto no es permanente, su duración depende de la dosis aplicada, si bien la inhibición de



la mitosis es pasajera las lesiones en genes y cromosomas pueden ser letales para la célula en división, de manera que de 1 a 2 Gy pueden reducir la población de células irradiadas en un 50%. Si un tejido presenta una gran cantidad de células en división es posible que se atrofie.

La rapidez de esta atrofia depende de la dinámica de la población celular, es decir en órganos que presentan un recambio celular lento como el hígado el proceso es lento, sin embargo en órganos donde el recambio celular es rápido como la epidermis el proceso se acelera. Por otra parte si el volumen irradiado es pequeño o el proceso de irradiación es lento la gravedad de la lesión se puede reducir considerablemente.

## **1.6 Interacción de la radiación gamma ( $\gamma$ ) con polímeros**

### **1.6.1 Excitación e ionización**

La absorción de alta energía ( $\gamma$ ) en polímeros produce excitación y posteriormente ionización, estas especies ionizadas son los precursores de muchas reacciones químicas. Los procesos de excitación e ionización pueden ocurrir en cualquier parte de la molécula de forma aleatoria, en moléculas heterogéneas se puede presentar cierta selectividad debida a la naturaleza de los propios enlaces. Una vez alcanzado el estado excitado se presenta rompimiento de enlaces, formación de radicales e iones, además de emitir electrones secundarios, los cuales se mueven aleatoriamente en todo el espacio con una alta energía cinética, perdiendo gran parte de esta energía en forma de calor. Los radicales formados por este rompimiento se estabilizan interaccionando ya sea con otros radicales o con la atmósfera presente durante la irradiación <sup>[24-25]</sup>.

### **1.6.2 Reacciones secundarias**

Las reacciones por radicales libres durante la irradiación gamma involucran procesos de deshidrogenación, rompimiento de enlaces halogenados, creación de enlaces múltiples y libe-



ración de moléculas pequeñas como  $\text{CO}_2$ . Los principales cambios químicos en polímeros sometidos a irradiación gamma son los siguientes:

1. Entrecruzamiento de cadenas. Formación de redes poliméricas con lo que disminuye la solubilidad.
2. Rompimiento de cadenas. Variación del peso molecular, muchas propiedades dependen del peso molecular, la resistencia a la tensión y a la flexión disminuye, la fracción soluble se incrementa.
3. Liberación de moléculas. Como el resultado del rompimiento de las cadenas se forman moléculas pequeñas de hidrocarburos que son liberadas <sup>[24-25]</sup>.
4. Cambios estructurales en el polímero. Posible separación de oligómeros de las cadenas principales del polímero, lo que modifica sus propiedades. Hay formación de enlaces múltiples debido a la deshidrogenación, liberación de moléculas simples como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HCl}$  dependiendo de la composición química del polímero, por ejemplo si el grupo funcional  $\text{COOH}$  está presente en la cadena polimérica puede haber liberación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ . Algunos polímeros cambian de color conforme se incrementa la dosis de irradiación <sup>[24-26]</sup>.
5. Cristalinidad. Los polímeros presentan zonas cristalinas y amorfas, la radiación puede causar rompimiento de enlaces en las regiones cristalinas del polímero, sin embargo estas zonas presentan gran resistencia a la irradiación, el entrecruzamiento en las zonas amorfas puede inducir al aumento de zonas ordenadas, estos cambios están en función de la dosis de irradiación aplicada al polímero <sup>[24-28]</sup>.
6. Efectos en la temperatura. Las reacciones químicas resultantes de los procesos de irradiación solo consumen una fracción de la energía absorbida, el resto es disipada en forma de calor, 100 kGy de energía absorbida en agua producirá un incremento de temperatura de  $24^\circ\text{C}$  este incremento puede ser mayor en un polímero. Las reacciones químicas iniciadas con la radiación se ven favorecidas con el aumento de la temperatura.



7. Termoluminiscencia. Muchos polímeros, después de la irradiación a baja temperatura emiten luz, este fenómeno se puede deber a la formación de enlaces múltiples con algo de conjugación, es decir depende de la composición química y de la cristalinidad [24-29].

A continuación se mencionan algunos trabajos sobre el efecto de la radiación gamma en diversos polímeros: Raghuvanshi y colaboradores en 2012 [27] estudiaron las propiedades ópticas del polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) con respecto a la separación de bandas de energía electrónica incrementando la dosis de irradiación hasta 2000 kGy, encontrando que los valores de separación de energía disminuyen conforme se incrementa la dosis de irradiación, y que el número de átomos de carbono con enlaces conjugados aumenta a lo largo de la cadena del polímero. Observaron además que el material adquiere un tono amarillo cada vez más opaco, por lo que es candidato para ser utilizado como dosímetro.

Martínez y colaboradores en 2011 [28] estudiaron el efecto de la irradiación gamma a 90 kGy en nanocompuestos de nanotubos de carbono de multipared (MWCNTs) soportados sobre una matriz polimérica de UHMWPE con el fin mejorar la interacción entre ellos. Encontraron que la radiación gamma producía un incremento en la cristalinidad y mejoraba la estabilidad térmica del material.

Siddhartha y colaboradores en 2012 [29] irradiaron tereftalato de polietileno (PET) con gammas a dosis de hasta 2000 kGy encontrando que aumentaba la cristalinidad y el tamaño de cristalita conforme aumentaba la dosis de irradiación, debido posiblemente al rompimiento y entrecruzamiento de las cadenas del polímero.

Croonenborghs y colaboradores en 2007 [30] compararon los efectos de la radiación gamma (Co60) y los efectos de los rayos X (5 MeV) en diferentes polímeros (Polietileno, Poliestireno, Polipropileno, Cloruro de Polivinilo plastificado y un copolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno), irradiaron a 30, 60 y 125 kGy y observaron una disminución en la resistencia a la tracción al igual que en el módulo de flexión además de la presencia de una tonalidad amarilla permanente en los polímeros irradiados.



Nouh y colaboradores en 2012 <sup>[31]</sup> estudiaron los cambios de coloración en el polímero CR 6-2, el cual tiene una composición química  $C_{16}H_{14}O_3$  mezclado con poliéster cuando es irradiado con un haz de electrones a dosis de 50-400 kGy, atribuyeron estos cambios a la formación de dobles enlaces conjugados provocando la excitación de electrones en el rango espectral visible generando decoloración. Además, los radicales libres resultantes poseen electrones con espín desapareado, estas especies también pueden generar cambios de color en el polímero.

Desai y colaboradores en 2006 <sup>[32]</sup> estudiaron el efecto de la irradiación gamma a dosis de 5, 15 y 25 kGy en diclofenaco sódico soportado sobre micropartículas de quitosano, observaron que la rugosidad en la superficie de las micropartículas disminuía al incrementar la dosis de irradiación, el análisis IR-FTIR mostró que no había entrecruzamiento ni formación de nuevos grupos sobre la matriz polimérica de quitosano. Los resultados de la espectroscopia EPR revelaron que la irradiación gamma inducía la formación de tipos específicos de radicales libres. También encontraron que las micropartículas irradiadas presentaban una mayor tasa de liberación del fármaco y menos hinchamiento que las no irradiadas.

Radwan y colaboradores en 2009 <sup>[33]</sup> estudiaron mediante espectroscopia UV-Vis el efecto de la radiación gamma sobre Polietileno de alta densidad hasta dosis de 700 kGy, observaron que la absorción del material en la región del UV-Vis se incrementa, posiblemente debido al incremento del número de dipolos (C-O, C=O) generados por la irradiación gamma. También observaron que conforme se aumenta la dosis de irradiación, la energía de activación disminuye. Este efecto se relaciona con la ruptura de las cadenas poliméricas incrementando el número de enlaces dobles conjugados, efecto similar encontrado por Raghuvanshi y colaboradores <sup>[27]</sup>.

Liu y colaboradores en 2012 <sup>[34]</sup> mezclaron Ácido Poliláctico (PLA) con Etilen-Vinil-Alcohol (EVOH) por fundición y posteriormente irradiaron con gammas a 10, 30, 50 y 100 kGy en presencia de un monómero funcional, Isocianurato de Trialilo (TAIC). Los resultados mostraron una mejora en la estabilidad térmica de la mezcla, se encontraron nuevas estructuras entrecruzadas con respecto a la mezcla sin irradiar además de una mejor adición en la interface de la mezcla.



En el caso del polipirrol se han realizado también trabajos con el fin de evaluar el efecto de la irradiación gamma sobre sus propiedades, entre los cuales se encuentran los siguientes:

Wolszczak y colaboradores en 1995 <sup>[35]</sup> sintetizaron polianilina, polipirrol y politiofeno, en forma de pellets y polvo, posteriormente los irradiaron con gammas en vacío. Encontraron que la conductividad relativa del politiofeno y polipirrol aumentaba conforme aumentaba la dosis de irradiación. Para el polipirrol la máxima conductividad relativa se alcanzó a 0.002 MGy ( $4 \text{ Scm}^{-1}$ ) y después de este punto decaía. Los cambios en las propiedades conductoras inducidos por la radiación gamma se atribuyen a un par polaron originado a partir de un par electrón-hueco en diferentes partes de la cadena polimérica.

Ercan y colaboradores en 1995 <sup>[36]</sup> investigaron el efecto de la irradiación gamma sobre la conductividad ac y dc del polipirrol utilizando una sonda de 4 puntos. La conductividad se comportó de forma similar en todos los casos, incrementándose en función de la dosis, alcanzando en 1.8 kGy máximos de  $7.3 \text{ Scm}^{-1}$  para ac y  $4.9 \text{ Scm}^{-1}$  para dc, disminuyendo después de este punto hasta mantenerse constante. Estas variaciones se deben a la formación de centros paramagnéticos lo cual es un efecto de la irradiación gamma.

Estos trabajos se enfocan en la variación de la conductividad del polipirrol, sin embargo carecen de un análisis estructural. En este trabajo se hace énfasis en la modificación estructural mediante análisis XPS.

## 1.7 Técnicas de caracterización

Para evaluar los cambios en los polímeros irradiados y sin irradiar es necesario utilizar técnicas de caracterización de acuerdo a las propiedades de interés.

### 1.7.1 Espectroscopia infrarroja

Dentro del espectro electromagnético, la región del infrarrojo presenta longitudes de onda más grandes que la luz visible, está compuesto por tres zonas, el infrarrojo cercano (NIR), medio (MIR) y lejano (FIR). En el infrarrojo medio, ubicado entre  $400$  y  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , se encuentran los modos vibracionales de la mayoría de las moléculas orgánicas.



Cuando una parte del intervalo medio coincide con el momento vibracional de una molécula se produce absorción, la cuál puede ser registrada y asignada a un enlace en específico, ya que cada grupo funcional absorbe en una longitud de onda diferente. El equipo utilizado para esta espectroscopia se llama espectrofotómetro infrarrojo.

Para que el espectrómetro emita en el número de onda deseado ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) un filamento se calienta hasta aproximadamente  $1200^{\circ}\text{C}$ . Con ayuda de un espejo el haz emitido por la fuente es dividido en dos, uno que incide sobre la muestra y otro sobre una referencia. Un espejo rotatorio alterna el paso del haz de la muestra y de referencia, esta alternancia es importante para la detección correcta de la absorción. La luz dispersada es reenfocada con ayuda de espejos hacia un termopar que genera una señal oscilatoria eléctrica proporcional a la cantidad e intensidad de la luz, al alternar entre el haz de muestra y de referencia. La amplitud de esta oscilación indica la cantidad del infrarrojo absorbido por la muestra. Del termopar el haz es enviado a una rejilla que dispersa la luz al igual que un prisma, esta rejilla detecta el número de onda para cada amplitud. Finalmente, la amplitud se convierte en transmitancia y se grafica el porcentaje de transmitancia (%T) respecto al número de onda, esta gráfica se conoce como espectro infrarrojo. La Figura 1.20 muestra un esquema de este tipo de espectrofotómetro.

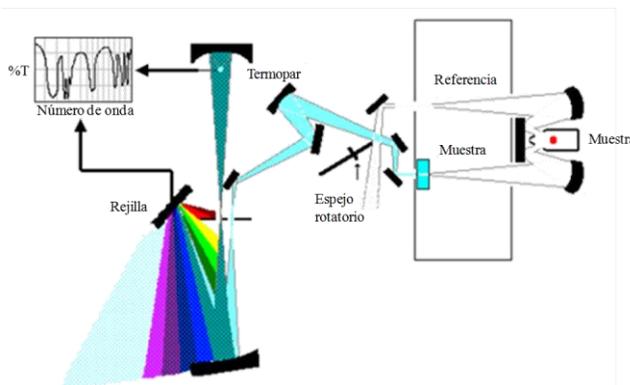


Figura 1. 20. Espectrofotómetro infrarrojo.



Existe otro tipo de espectrofotómetro conocido como espectrofotómetro con transformada de Fourier, la diferencia más importante entre estos dos tipos de equipo es un dispositivo conocido como interferómetro de Michelson, el cual es mejor que la rejilla de difracción.

Todas las frecuencias llegan al detector al mismo tiempo, el espectro de infrarrojo se calcula mediante la transformada de Fourier. Algunas mejoras son que el espectro se obtiene con una rapidez mayor, ya que todos los números son medidos simultáneamente, como una mayor cantidad de luz llega al detector se pueden medir señales débiles, es decir se pueden usar muestras opacas y finalmente el número de onda es más preciso debido a la calibración interna. Ver Figura 1.21.

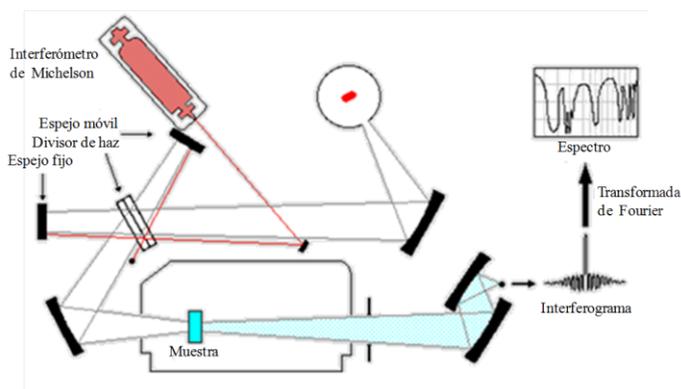


Figura 1. 21. Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (IR-FT).

### 1.7.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Esta espectroscopia se utiliza para conocer la composición de superficies sólidas. Provee información sobre la energía de enlace de los orbitales atómicos que se pueden traducir en estados químicos de cada uno de los elementos de la muestra.

El principio de esta técnica espectroscópica se basa en la interacción entre una onda electromagnética y un átomo. Primero se irradia la superficie del material con rayos X en un intervalo de energía cinética específico. Un detector mide esta energía cinética y se la resta a la energía de los rayos X incidentes y por diferencia se obtiene la energía de enlace de los electrones eyectados con los cuales se pueden calcular los cambios de energía de los orbita-

les al interactuar unos con otros. Estos cambios de energía pueden ser asignados a estados químicos.

El equipo consta de dos cámaras, una de preparación de la muestra, que tiene acoplada una fuente de iones, que puede ser utilizada para hacer erosión y retirar capas de material de las muestras, la otra cámara es la de análisis, donde la muestra se irradia con rayos X y por efecto fotoeléctrico se emiten electrones, que son dirigidos hacia el sistema de detección mediante lentes electromagnéticas <sup>[37]</sup>. Ver Figura 1.22.

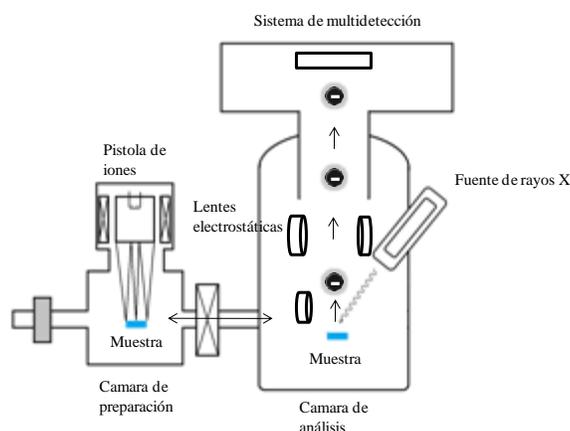


Figura 1. 22. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X.

### 1.7.3 Microscopía electrónica de barrido

Es una técnica utilizada en la caracterización de la morfología del material, en principio es utilizada para muestras conductoras, sin embargo en muestras no conductoras se puede utilizar un recubrimiento con algún material conductor como oro. La muestra es bombardeada con un haz de electrones emitidos por una fuente de tungsteno o hexaboruro de lantano. Este haz es dirigido hacia la muestra mediante lentes electromagnéticas, cuando este haz incide sobre la muestra dispersa electrones y rayos X gracias al efecto Compton. La intensidad de estos electrones se usa para generar una imagen de alta resolución. Ver Figura 1.23.

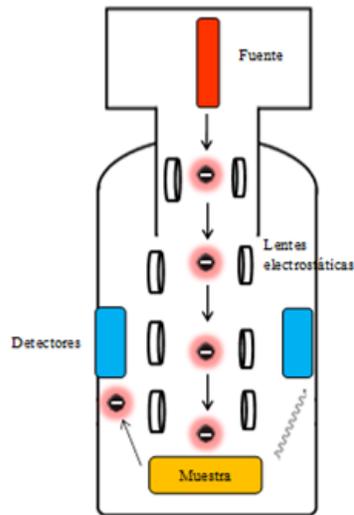


Figura 1. 23. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

#### 1.7.4 Ángulo de contacto

Los biomateriales de estudio de este proyecto estarán en contacto con los fluidos que rodean la médula espinal, por lo que es importante conocer su comportamiento respecto a soluciones con una concentración similar a estos fluidos, como la solución Krebs-Ringer.

Se define como ángulo de contacto, al ángulo que se forma entre una superficie sólida horizontal y la tangente de la interfaz líquido-vapor de una gota de fluido colocada encima de ella. El ángulo indica indirectamente la afinidad de la superficie por la solución con la que hace contacto. Valores de ángulo de contacto mayores a  $90^\circ$  indican que la superficie es hidrofóbica, mientras que los valores menores a  $90^\circ$  sugieren que la superficie es hidrofílica. En la mayoría de los biomateriales se prefieren superficies hidrofílicas.

Cuando el ángulo de contacto formado en la superficie es mayor a  $90^\circ$  actúan predominantemente las fuerzas cohesivas en el fluido que es la atracción de moléculas de un mismo cuerpo y cuando es menor a  $90^\circ$  influyen las fuerzas adhesivas correspondientes a la atracción entre moléculas de cuerpos diferentes. La interacción de estas fuerzas y su efecto en el ángulo de contacto se puede ver en la Figura 1.24.

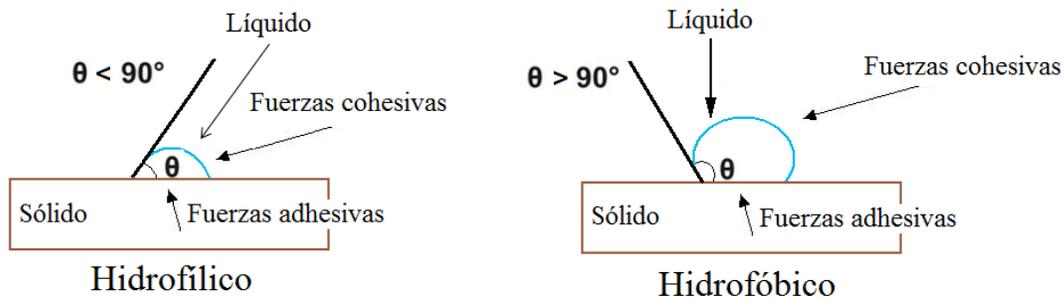


Figura 1. 24. Interacción de fuerzas en el ángulo de contacto.

La medición del ángulo de contacto se puede realizar mediante la toma de imágenes de gotas de fluidos sobre superficies. Cuando el ángulo de contacto no varía con el tiempo se denomina ángulo estático y una sola imagen basta para medirlo. En caso de que varíe con el tiempo se denomina ángulo dinámico y se necesitan una serie de imágenes consecutivas tomadas a diferentes tiempos para medirlo. El ángulo de contacto estático puede ser de avance o retroceso. El valor del ángulo de contacto de avance se obtiene agregando gotas de un volumen conocido en la superficie del líquido y se mide el ángulo para cada gota. En el caso de retroceso, se agrega una gota inicial de volumen conocido, se mide su ángulo, y se le retira parcialmente cierta cantidad de volumen, cada que se retire líquido se debe de medir el ángulo.

### 1.7.5 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) es la capacidad de transferir cargas de un lugar a otro. Los materiales con facilidad para lograr esta movilidad se denominan conductores y aquellos en los que la movilidad es muy pequeña son aislantes. Sin embargo entre estos dos tipos de material se ubican los semiconductores, que son aquellos que presentan una transferencia parcial de las cargas. Los intervalos no están del todo definidos, pero una posible clasificación es la siguiente <sup>[38, 39]</sup>:

- ❖ Conductores: Con valores de conductividad entre  $10^8$  a  $10^4$  S/m
- ❖ Semiconductores: Con valores de conductividad entre  $10^4$  a  $10^{-4}$  S/m
- ❖ Aislantes: Con valores de conductividad menores a  $10^{-4}$  S/m



Los metales ocupan el primer grupo debido a la facilidad que presentan los electrones de valencia para moverse dentro de la red cristalina. En los materiales cerámicos y aislantes las cargas eléctricas presentan movilidad prácticamente nula, es por esto que se encuentran en el tercer grupo. Los semiconductores son materiales que pueden actuar en cierto grado como conductores o aislantes dependiendo de las condiciones del medio. Dentro de estas condiciones la temperatura es una de las principales, ya que a mayor temperatura los semiconductores presentan una mayor conductividad, comportamiento opuesto al que presentan los materiales conductores. Este comportamiento se puede explicar con la siguiente fórmula para calcular la conductividad eléctrica:

$$\sigma = nq\mu$$

Dónde:

$\sigma$  = Conductividad eléctrica (S/m)

$n$  = Densidad de portadores de carga (número de portadores/m<sup>3</sup>)

$q$  = Carga del portador (C)

$\mu$  = Movilidad del portador (m<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)

Cuando se incrementa la temperatura, los átomos incrementan su vibración lo que favorece la movilidad electrónica, por lo tanto en los semiconductores su conductividad aumenta. En un material conductor las cargas se mueven libremente, por lo tanto al aumentar la movilidad de las cargas estas se obstruyen unas a otras disminuyendo la conductividad eléctrica.

Los polímeros derivados de pirrol presentan enlaces conjugados en su estructura, es decir enlaces sencillos y dobles alternados y gracias a estos enlaces se comportan como semiconductores, en los cuales cuando la temperatura aumenta también aumenta su conductividad. Sus propiedades conductoras los hacen tener aplicaciones como sensores, celdas de energía, etc. Sin embargo, hay propiedades biológicas que también requieren de materiales semiconductores, sobre todo aquellas donde la comunicación entre células se realiza mediante impulsos eléctricos, tal es el caso del restablecimiento de la comunicación en lesiones de médula espinal.



Usando polimerizaciones por plasma se obtienen polímeros entrecruzados en cuya estructura hay mayor probabilidad de encontrar enlaces dobles o sencillos consecutivos. La conductividad para polímeros por plasma se encuentra en el intervalo  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  S/m<sup>[40]</sup>. Para mejorar la conductividad eléctrica es necesario utilizar dopantes. El Yodo es un halógeno que al ser introducido en las cadenas poliméricas crea sitios polares incrementando la conductividad del material. Para calcular la conductividad, se calienta la muestra y se mide la resistencia eléctrica a diferente temperatura con ayuda de un multímetro de alta resistencia, una vez obtenidos estos datos se aplica la siguiente fórmula y se grafica la conductividad respecto a la temperatura:

$$\sigma = \frac{l}{RA}$$

Dónde:

$R$  = Resistencia (Ohm)

$A$  = Área perpendicular de la muestra ( $\text{cm}^2$ )

$l$  = Espesor de la muestra (cm)

### 1.7.6 Análisis termogravimétrico

Este análisis mide la cantidad y tasa de cambio en el peso del material en función de la temperatura o tiempo en una atmosfera controlada. Este análisis se usa en principio para estudiar la composición del material y la estabilidad térmica a altas temperaturas. La variación en peso se debe a reacciones de descomposición, oxidación o deshidratación. Esta técnica proporciona información sobre el contenido volátil en el material, estabilidad térmica, cinética de descomposición, estabilidad oxidativa, composición de sistemas de multicomponentes y el efecto de diversas atmosferas sobre el material.



El principio del análisis termogravimétrico (TGA) es simple, usa una balanza, en la que de un lado se coloca la muestra sobre un crisol suspendido dentro del horno, y del otro lado se coloca un contrapeso. Ver figura 1.25.

Para el proceso de calentamiento se escoge una velocidad de calentamiento, la balanza se tara y la muestra sobre el crisol es calentada de acuerdo al ciclo determinado registrando la variación de peso a un tiempo o temperatura determinada <sup>[41]</sup>.

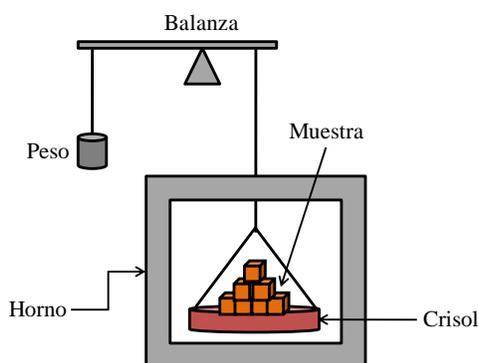


Figura 1. 25. Esquema de funcionamiento de un TGA.

## Referencias

- [1] Morrison, R. T. & Boyd, R. N. 1998. Química Orgánica, México *Pearson Educación*.
- [2] Wade, L. G. 2004. Química Orgánica, España, *Pearson Educación*.
- [3] Grande, D. 2012. Curso de Polímeros: Polymer synthesis methods: controlled radical polymerization – scope and limitations, UNAM, México.
- [4] Acheson, R. M. 1981. Química Heterocíclica, México, *John Wiley & Sons, Inc.*
- [5] Vernitskaya, T. V., Efimov, O. N. 1997. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, 66, 443-457.
- [6] Drachev, A. I., Gil'man, A. B., Obolonkova, E. S. & Kuznetsov, A. A. 2004. Semiconductive polymer layers obtained by plasma polymerization of 1-amino-9,10-anthraquinone in dc discharge. *Synthetic Metals*, 142, 35-40.



- [7] Paosawatyanong, B., Tapaneeyakorn, K. & Bhanthumnavin, W. 2010. AC plasma polymerization of pyrrole. *Surface and Coatings Technology*, 204, 3069-3072.
- [8] Cruz, G. J., Mondragon-Lozano, R., Diaz-Ruiz, A., Manjarrez, J., Olayo, R., Salgado-Ceballos, H., Olayo, M. G., Morales, J., Alvarez-Mejia, L., Morales, A., Mendez-Armenta, M., Plascencia, N., Del Carmen Fernandez, M. & Rios, C. 2012. Plasma polypyrrole implants recover motor function in rats after spinal cord transection. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23, 2583-92.
- [9] Tian, H., Tang, Z., Zhuang, X., Chen, X. & Jing, X. 2012. Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science*, 37, 237-280.
- [10] Pramila Devi, D. S., Bipinbal, P. K., Jabin, T. & K.N. Kutty, S. 2013. Enhanced electrical conductivity of polypyrrole/polypyrrole coated short nylon fiber/natural rubber composites prepared by in situ polymerization in latex. *Materials & Design*, 43, 337-347.
- [11] Song, M.-K., Kim, Y.-T., Kim, B.-S., Kim, J., Char, K. & Rhee, H.-W. 2004. Synthesis and characterization of soluble polypyrrole doped with alkylbenzenesulfonic acids. *Synthetic Metals*, 141, 315-319.
- [12] John, R. K. & Kumar, D. S. 2002. Structural, electrical, and optical studies of plasma-polymerized and iodine-doped polypyrrole. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1856-1859.
- [13] Hollahan, J. R. 1974. Techniques and applications of plasma chemistry, *AT Bell - John Wiley & Sons*.
- [14] Chen, F. F. 1977. Introduction to Plasma Physics, United States of America, *Plenum Press*.
- [15] Boenig, H. V. 1982. Plasma Science and Technology, United Kingdom, *Cornell University Press*.
- [16] Beck, A. J., Candan, S., Short, R. D., Goodyear, A. & Braithwaite, N. S. J. 2001. The role of ions in the plasma polymerization of allylamine. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 5730-5736.



- [17] Choukourov, A., Biederman, H., Slavinska, D., Hanley, L., Grinevich, A., Boldyryeva, H. & Mackova, A. 2005. Mechanistic Studies of Plasma Polymerization of Allylamine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 23086-23095.
- [18] Friedrich, J. 2011. Mechanisms of plasma polymerization - Reviewed from a chemical point of view. *Plasma Processes and Polymers*, 8, 783-802.
- [19] Iturbe, J. L. 2001. Radioquímica Fundamentos, Universidad Autónoma del Estado de México.
- [20] Stellman, J. M. 1998. Encyclopedia of Occupational Health and Safety, International Labour Office.
- [21] Friedlander, G., Kennedy, J. W. & Mitchell, A. C. G. 1956. Nuclear and Radiochemistry. *American Journal of Physics*, 24, 181-182.
- [22] Lefort, M. 1966. La chimie nucléaire. Etude des noyaux radioactifs et des réactions nucléaires, Dunod.
- [23] Kudoh, H., Sasuga, T. & Seguchi, T. 1996. High-Energy Ion Irradiation Effects on Polymer Materials. Irradiation of Polymers. *American Chemical Society*.
- [24] Charlesby, A. 1967. Radiation Mechanisms in Polymers. Irradiation of Polymers. *American Chemical Society*.
- [25] O'Donnell James, H. 1989. Radiation Chemistry of Polymers. The Effects of Radiation on High-Technology Polymers. *American Chemical Society*.
- [26] Siddhartha, Aarya, S., Dev, K., Shakir, M., Ahmed, B. & Wahab, M. A. 2012. Effect of cobalt-60  $\gamma$  radiation on the physical and chemical properties of poly(ethylene terephthalate) polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 3575-3581.
- [27] Raghuvanshi, S. K., Ahmad, B., Siddhartha, Srivastava, A. K., Krishna, J. B. M. & Wahab, M. A. 2012. Effect of gamma irradiation on the optical properties of UHMWPE (Ultra-high-molecular-weight-polyethylene) polymer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 271, 44-47.



- [28] Martínez-Morlanes, M. J., Castell, P., Martínez-Nogués, V., Martínez, M. T., Alonso, P. J. & Puértolas, J. A. 2011. Effects of gamma-irradiation on UHMWPE/MWNT nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 71, 282-288.
- [29] Siddhartha, Aarya, S., Dev, K., Raghuvanshi, S. K., Krishna, J. B. M. & Wahab, M. A. 2012. Effect of gamma radiation on the structural and optical properties of Polyethyleneterephthalate (PET) polymer. *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 458-462.
- [30] Croonenborghs, B., Smith, M. A. & Strain, P. 2007. X-ray versus gamma irradiation effects on polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1676-1678.
- [31] Nouh, S. A. & Bahareth, R. A. 2012. Color changes in some irradiated polymers. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 167, 766-773.
- [32] Desai, K. G. & Hyun, J. P. 2006. Study of gamma-irradiation effects on chitosan microparticles. *Drug Delivery: Journal of Delivery and Targeting of Therapeutic Agents*, 13, 39-50.
- [33] Radwan, R. M. 2009. Study of the optical properties of gamma irradiated high-density polyethylene. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 015419-015423.
- [34] Liu, M., Yin, Y., Fan, Z., Zheng, X., Shen, S., Deng, P., Zheng, C., Teng, H. & Zhang, W. 2012. The effects of gamma-irradiation on the structure, thermal resistance and mechanical properties of the PLA/EVOH blends. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 274, 139-144.
- [35] Wolszczak, M., Kroh, J., Abdel-Hamid, M. 1995. Some aspects of the radiation processing of conducting polymers. *Radiat. Phys. Chem*, 45, 71-78.
- [36] Ercan, I., Günal, I., Güven, O. 1995. Conductance of polypyrrole irradiated with gamma rays to low doses. *Radiat. Phys. Chem*, 46, 813-817.
- [37] Ikee, N., Iijima, Y., Niimura, N., Sigematsu, M., Tazawa, T., Matsumoto, S., Kojima, K. & Nagasawa, Y. 1991. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. JEOL.
- [38] Van Vlack L. 1992. Materiales Para Ingeniería, CECOSA
- [39] Shackelford J. 1991. Ciencia de Materiales Para Ingenieros, México, Pentrice Hall.



[40] Shi, F. F. 1996. Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications. *Surface and Coatings Technology*, 82, 1-15.

[41] Zhang, A., Li, L., Kumar, A. 2009 Materials Characterization Techniques, *Taylor & Francis Groups*.



## CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

### 2.1 Síntesis

Para la síntesis de polipirrol se utilizó la técnica de polimerización por plasma de baja energía. Las condiciones utilizadas para la síntesis fueron: 0.1 mbar, 80 W y 240 min de reacción, estas condiciones se basan en estudios previos <sup>[1-4]</sup>. Las síntesis de los polipirroles se realizaron en un reactor tubular de vidrio de 1500 cm<sup>3</sup> que consta de dos bridas de acero inoxidable, cada brida tiene tres puertos de acceso. En el acceso central se insertó un electrodo que se conectó a una fuente de radiofrecuencia RFX-600 Advanced Energy, se utilizó una frecuencia de 13.56 Mhz. En otro puerto de acceso se conectó una bomba de vacío Alcatel Pascal 2015C1, la cual tiene acoplada un condensador Alcatel LNS 25 S, para evitar que los gases residuales de la reacción y/o los vapores del aceite de la bomba, regresen al reactor. La presión de operación fue medida utilizando un sensor Pirani 945 MKS Instruments HPSTM Products. En la otra brida se conectaron dos recipientes herméticos, uno con Pirrol (Aldrich 98%), y el otro con el dopante, (Yodo-Aldrich 99%). Ambos fueron introducidos en fase gaseosa al reactor debido a la diferencia de presión entre el reactor y los contenedores. Se utilizaron condiciones ambientales de temperatura y humedad; en estas condiciones el monómero es líquido y el dopante sólido con sublimación constante. En la Figura 2.1 se muestra el diagrama de síntesis.

El procedimiento para realizar la síntesis consiste en reducir la presión del reactor hasta 10<sup>-1</sup> mbar con la bomba de vacío, una vez que es estabilizada la presión, se enciende la fuente de radiofrecuencia y se produce la descarga entre los electrodos, se estabiliza la potencia y se abre la válvula del monómero. Con la introducción del monómero a la cámara de síntesis la presión cambia, se espera a que se estabilice y después se introduce el dopante. Debido al flujo binario del monómero y dopante, la presión de operación sufre variaciones, que se controlan regulando la apertura de las válvulas del monómero y dopante.

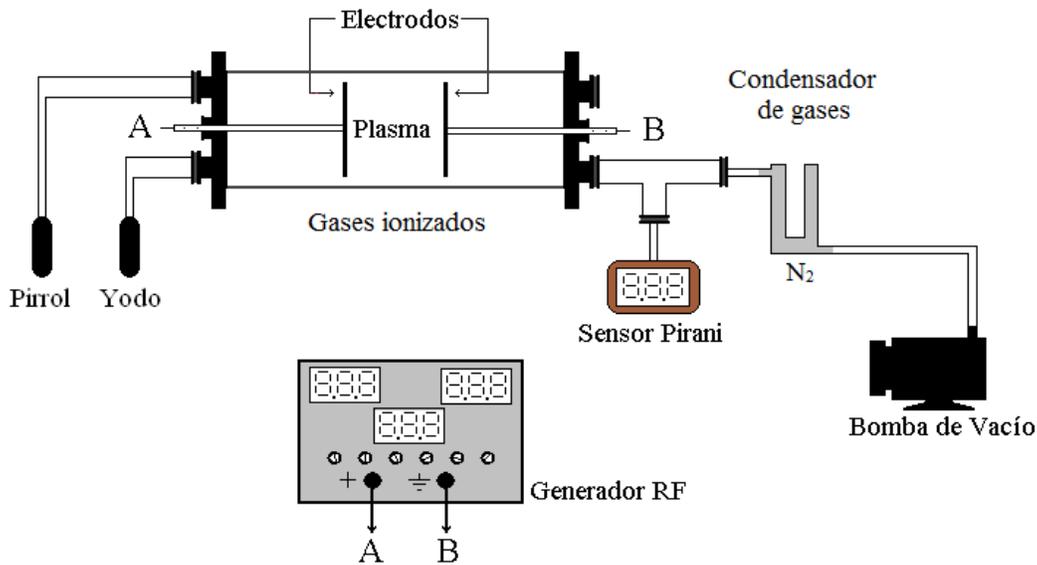


Figura 2. 1. Diagrama de síntesis.

Al inicio de la síntesis el reactor se ilumina con una descarga color lila, este color es característico de una descarga de resplandor del pirrol, el color de la descarga depende de la naturaleza química del monómero. El dopante se introduce una vez que la presión se estabiliza, el color de la descarga se torna de rojo a naranja dependiendo de la zona del reactor y del flujo del dopante. Finalmente, una vez concluida la síntesis se puede observar el polímero adherido a la pared interna del reactor, la coloración es oscura. Estas etapas se pueden apreciar en la Figura 2.2.

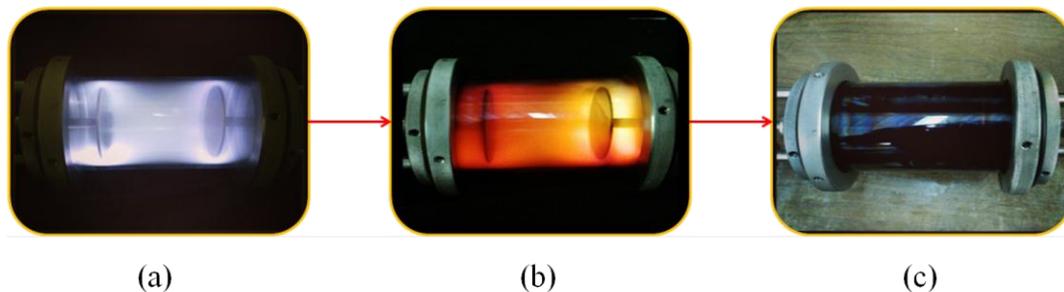


Figura 2. 2. Etapas del reactor al (a) inicio, (b) durante y (c) término de la síntesis.



Una vez transcurrido el tiempo de síntesis (240 min), se obtiene el polímero en forma de película, lo cual es característico de las síntesis por plasma <sup>[1-2, 5-9]</sup>, sin embargo también es posible obtener polímeros con otro tipo de morfología como partículas <sup>[4]</sup>. La Figura 2.3 muestra una película del polipirrol sintetizado por plasma.



Figura 2. 3. Película de Polipirrol (PPy/I).

## 2.2 Irradiación de los polímeros

Para el proceso de irradiación se tomaron 5 muestras de las películas de PPy/I y se colocaron en 5 viales estériles color ámbar etiquetados con la dosis de irradiación correspondiente (50, 100, 200, 400 y 800 kGy), los viales no fueron sellados a vacío, posteriormente se llevaron al irradiador gamma. Los viales se pueden observar en la Figura 2.4.



Figura 2. 4. Viales con las muestras de PPy/I.

La irradiación con gammas se llevó a cabo en un irradiador industrial JS-6500 Nordion Categoría IV, almacenamiento húmedo. La fuente de radiación fue <sup>60</sup>Co encapsulado en lápices de acero inoxidable, con diámetro de 1.11 cm y longitud de 45.15 cm. El irradiador cuenta con un bastidor rectangular tipo placa con 6 paneles, cada panel tiene 42 lápices (Ver Figura 2.5) (252 en total), el diseño es para un máximo de 37000 TBq.

La actividad al 1 de diciembre de 2010 era aproximadamente de 28,804.5 TBq (207 lápices activos). En julio del 2011 se hizo una recarga de 6,475 TBq.



Figura 2. 5. Lápices de acero inoxidable utilizados para el almacenamiento de  $^{60}\text{Co}$ .

El irradiador cuenta con una piscina de 5 m de profundidad y paredes con grosor de 1.5 m. El transportador interno es a base de rodillos y cuenta con un transportador aéreo para llevar los contenedores de la cámara de irradiación al área de carga/descarga, los contenedores son de aluminio (48x48x92 cm). La Figura 2.6 muestra un esquema del irradiador. Las muestras de polipirroles fueron colocadas en un anaquel cercano a la fuente de irradiación, de esta manera la incidencia de la radiación gamma es mayor, por lo tanto el tiempo para alcanzar la dosis deseada es menor.

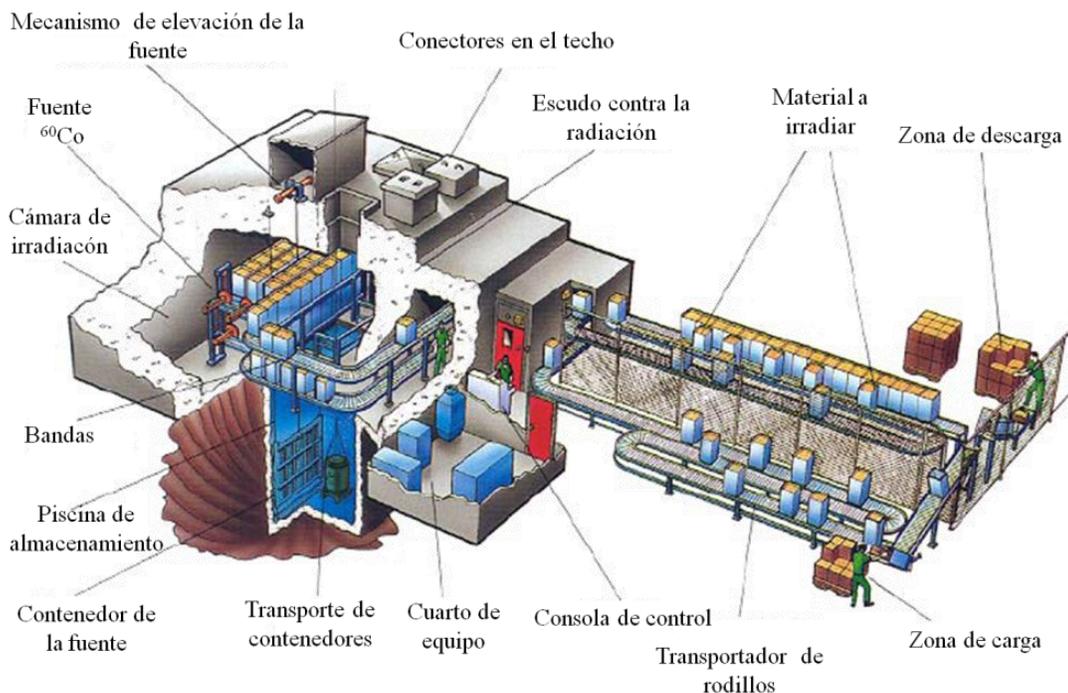


Figura 2. 6. Irradiador industrial JS-6500 Nordion Categoría IV, almacenamiento húmedo.



## 2.3 Caracterización de polipirroles

Los polímeros sin irradiar e irradiados se caracterizaron mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Ángulo de Contacto, Conductividad Eléctrica y Análisis termogravimétrico (TGA).

### 2.3.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

El análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se llevó a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu Prestige-21 por el método de reflectancia total atenuada (ATR) empleando 32 barridos en el intervalo de absorción de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Las micrografías fueron tomadas con un microscopio electrónico JEOL JSM-5900LV, usando un voltaje de 15 kV. Las ampliaciones utilizadas fueron 500, 2500, 5000, 7500 y 10,000 X.

### 2.3.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Para realizar el análisis superficial de los polímeros se empleó un espectrofotómetro Thermo K-Alpha equipado con una fuente monocromada de rayos X de Al  $K\alpha$  (1486.6 eV). Se compensaron cargas electrostáticas en la muestra mediante un haz de iones de argón (Ar). Los parámetros de operación del equipo para los barridos amplios de 1 a 1100 eV fueron: 10 barridos con intervalo de energía de 1 eV. El diámetro mayor del área de análisis fue de 0.4 mm, la presión inicial de análisis fue de  $10^{-9}$  mbar para todas las muestras, pero una vez aplicado el haz de iones Ar, la presión de análisis se incrementó a  $10^{-7}$  mbar. La distribución energética de los orbitales fue ajustada mediante curvas Gaussianas cuya anchura fue aplicada por medio de la variable FWHM (Full Width at Half Maximum) específica para cada elemento.

### 2.3.4 Ángulo de Contacto

En el interior del reactor se colocaron dos portamuestras que fueron recubiertos durante el proceso de síntesis y que también fueron irradiados a las dosis mencionadas. Para medir el ángulo de contacto se utilizó agua destilada y una solución Krebs-Ringer. La Tabla 2.1 muestra la composición de la solución Krebs-Ringer.

Tabla 2. 1. Composición química y concentración de la solución Krebs-Ringer.

| Solución           | NaCl   | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | KCl | CaCl <sub>2</sub> | MgSO <sub>4</sub> | NaHCO <sub>3</sub> |
|--------------------|--------|---------------------------------|-----|-------------------|-------------------|--------------------|
| Concentración (mM) | 117.04 | 1.2                             | 4.7 | 3.32              | 2.39              | 25.01              |

Se utilizó una técnica goniométrica, que consiste en agregar gotas de solución directamente sobre la superficie del material <sup>[10]</sup>.

Se midió el ángulo de contacto de avance. Primero se colocó una gota con un volumen de 10  $\mu$ L, ver Figura 2.7 (a) y se agregaron 2 gotas más de solución, cada una de 10  $\mu$ L, ver Figura 2.7 (b). Se midió el ángulo de contacto de cada gota, ver Figura 2.7 (c), para conocer la variación del ángulo respecto al volumen. Las fotos fueron tomadas con un microscopio digital AM413MT5 Dino Lite Pro. El programa utilizado para la medición del ángulo de contacto fue DropSnake v2.0.

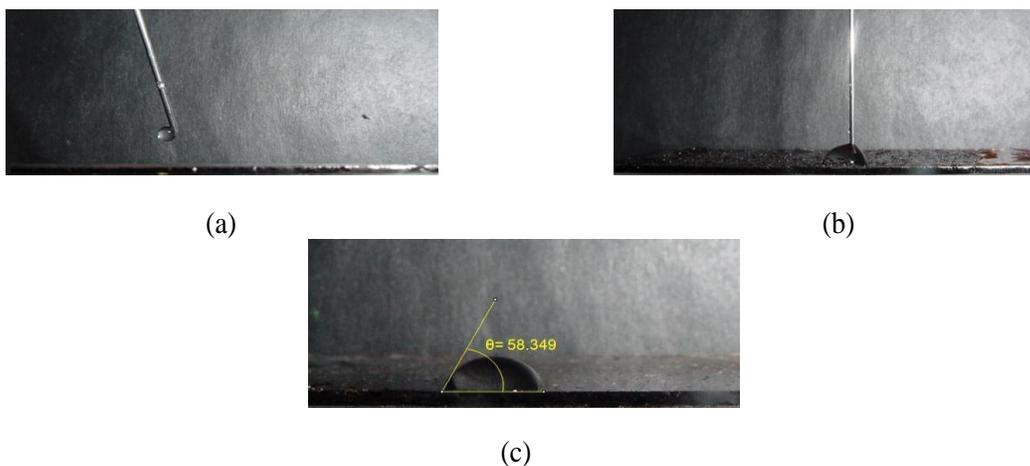


Figura 2. 7. Método goniométrico.



### 2.3.5 Conductividad Eléctrica

Para calcular la conductividad eléctrica del polímero se utilizó un dispositivo de placas paralelas, ver Figura 2.8 (a), que consta de dos placas de teflón acopladas a dos electrodos de cobre, entre las cuales se coloca el polímero, ver Figura 2.8 (b). Una vez que la muestra se coloca entre los electrodos de cobre se ejerce presión para reducir la resistencia de contacto entre la muestra y los electrodos. Para medir la resistencia, el dispositivo de placas paralelas se conecta a un multímetro de alta resistencia OTTO MX-620 y se coloca sobre una resistencia eléctrica para calentar la muestra. El intervalo de calentamiento fue de 20 a 100°C. Se registró la resistencia correspondiente a cada incremento de temperatura (1°C).

Los cambios de temperatura se obtuvieron mediante un termopar colocado en el interior del recipiente de aluminio conectado a un multímetro digital Mastech Mas-345. El espesor de la muestra se midió con un micrómetro Mitutoyo <sup>[9, 10]</sup>.

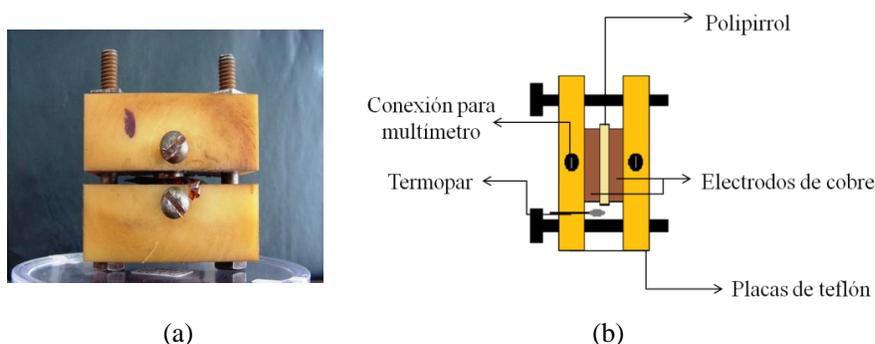


Figura 2. 8. Dispositivo de placas paralelas.

### 2.3.6 Análisis termogravimétrico

Este estudio se realizó en un analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter con una microbalanza externa Mettler Toledo modelo XP6 con resolución de 1µg. Se utilizaron crisoles de aluminio de 6 mm de diámetro. Previo al análisis de cada muestra, se corrió su blanco respectivo con el crisol vacío para la posterior corrección. A continuación en la microbalanza Mettler Toledo se pesó entre 2 y 4 mg de muestra previamente homogenizada en un mortero; se aseguró que la muestra estuviera en contacto con el fondo del crisol y se analizó la muestra.



## Referencias.

- [1] Cruz, G. J., Mondragón, R., Diaz, Araceli., Manjarrez, J., Olayo, R., Salgado, H., Olayo, M., Morales, J., Alvarez, L., Morales, A., Méndez, M., Plascencia, N., Fernandez, M., Ríos, C. 2012. Plasma polypyrrole implants recover motor function in rats after spinal cord transection. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23, 2583-2592.
- [2] Morales, P., Gómez, L. M., Olayo, M. G., Cruz, G. J., Palacios, C., Morales, J. & Ordoñez, E. 2009. Polyethylene Obtained by Plasma Polymerization of Hexene. *Macromolecular Symposia*, 283–284, 13-17.
- [3] Cruz, G. J., Olayo, M. G., López, O. G., Gómez, L. M., Morales, J. & Olayo, R. 2010. Nanospherical particles of polypyrrole synthesized and doped by plasma. *Polymer*, 51, 4314-4318.
- [4] Iriyama, Y. & Hanawa, M. 2001. Plasma Polymerization of Pyrrole and Structures and Properties of the Polymerized Films. *Polymer Journal*, 33, 419-423.
- [5] Guerin, D. C., Hinshelwood, D. D., Monolache, S., Denes, F. S. & Shamamian, V. A. 2002. Plasma polymerization of thin films: Correlations between plasma chemistry and thin film character. *Langmuir*, 18, 4118-4123.
- [6] Gallino, E., Massey, S., Tatoulian, M. & Mantovani, D. 2010. Plasma polymerized allylamine films deposited on 316L stainless steel for cardiovascular stent coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205, 2461-2468.
- [7] John, J., Sivaraman, S., Jayalekshmy, S. & Anantharaman, M. R. 2010. Investigations on the mechanism of carrier transport in plasma polymerized pyrrole thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 935-939.
- [8] Friedrich, J. 2011. Mechanisms of plasma polymerization - Reviewed from a chemical point of view. *Plasma Processes and Polymers*, 8, 783-802.
- [9] Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Shoen F. J., Lemons J. E. 2004. Biomaterials science. An introduction to materials in medicine. *Academic Press*.



- [10] Morales, J., Olayo, M. G., Cruz, G. J., Castillo-Ortega, M. M. & Olayo, R. 2000. Electronic conductivity of pyrrole and aniline thin films polymerized by plasma. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38, 3247-3255.
- [11] Cruz, G. J., Palacios, J. C., Olayo, M. G., Morales, J. & Olayo, R. 2004. Conductivity of layer and matrix polyaniline–silver–copper composites by plasma. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1031-1036.



## CAPÍTULO III. RESULTADOS

### 3.1 Análisis estructural

La modificación en la estructura de los materiales irradiados a las diferentes dosis se estudió mediante dos técnicas espectroscópicas, infrarroja con el objetivo de identificar los principales grupos funcionales de la estructura química de los polímeros y fotoelectrónica de rayos X para identificar los estados químicos de los elementos que se encuentran en la superficie del material.

#### 3.1.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

El pirrol es un compuesto formado por átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno por lo que los polipirroles están compuestos por estos cuatro elementos en diferentes combinaciones. La Figura 3.1 muestra el espectro infrarrojo de PPy/I a las diferentes dosis de irradiación: 0, 50, 100, 200, 400 y 800 kGy.

La banda en  $3392\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del átomo de nitrógeno (N-H) característico del pirrol, diversas moléculas en el cuerpo humano como proteínas y ácidos nucleicos tienen este enlace en su estructura <sup>[1,2]</sup>. En  $3176\text{ cm}^{-1}$  se observa la vibración correspondiente a los enlaces C-H asociados a estructuras con enlaces múltiples. Los C-H alifáticos que indican rompimiento de las cadenas poliméricas se encuentran en  $2939\text{ cm}^{-1}$ . Los enlaces triples  $\text{C}\equiv\text{C}$  y  $\text{C}\equiv\text{N}$  y dobles consecutivos como  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$  están presentes en las vibraciones de  $2346$  y  $2205\text{ cm}^{-1}$ , estos enlaces aparecen en todos los polímeros estudiados, esto se debe probablemente al efecto de deshidrogenación de las cadenas del polímero e indican fragmentación durante la síntesis y durante la irradiación. Los enlaces dobles  $\text{C}=\text{C}$  están presentes en la vibración de  $1624\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas centradas en  $1433$  y  $653\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces  $=\text{C}-\text{H}$ . En  $1041\text{ cm}^{-1}$  se localiza el enlace C-O que indica oxidación parcial, durante el proceso de síntesis e irradiación del polímero.

La vibración que corresponde al enlace N-H disminuye de intensidad al incrementar la dosis de irradiación. Los C-H aromáticos y C-H alifáticos están presentes en todas las dosis de



irradiación, sin embargo la intensidad de estos últimos disminuye en las dosis más altas, su presencia se puede asignar a fragmentos cortos de las cadenas poliméricas (olímeros).

Por el contrario, la absorción de enlaces múltiples (dobles y triples) es ligeramente mayor en los polímeros irradiados. Los dobles enlaces consecutivos =C= no están presentes en los polímeros sin irradiar, ni en las dosis de 200 y 50 kGy, esto se debe posiblemente al reacomodo de la estructura durante la irradiación.

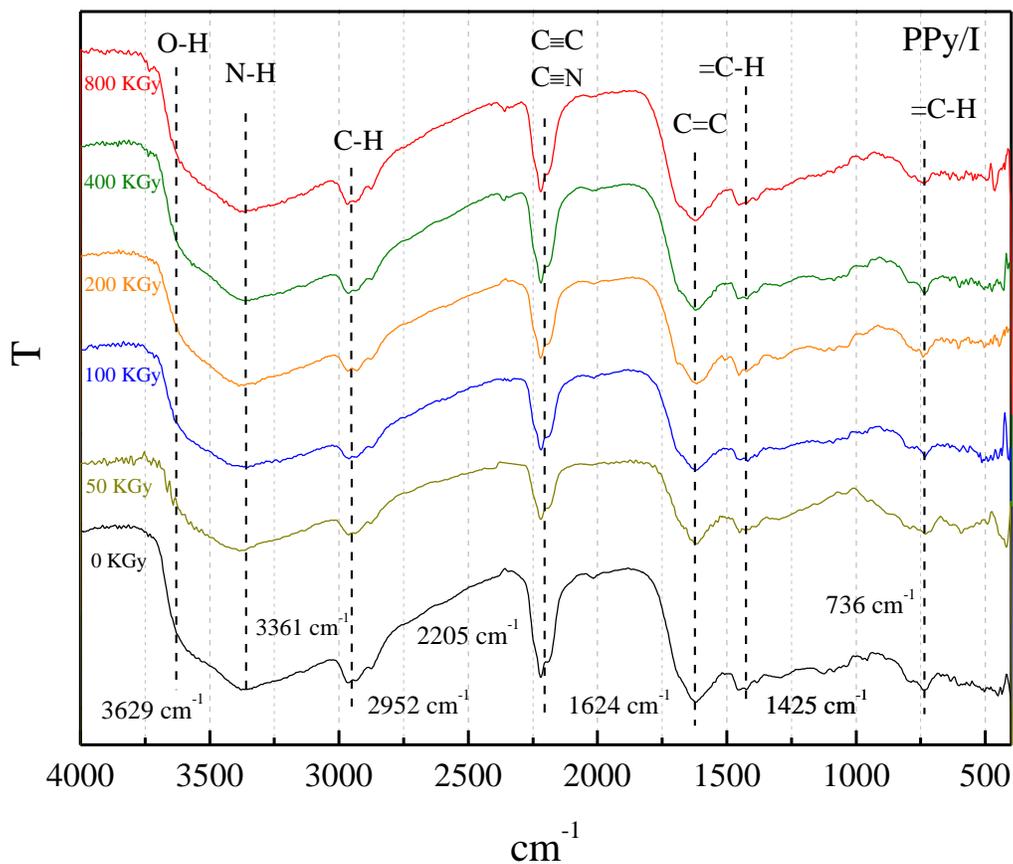


Figura 3. 1. Espectro infrarrojo de PPy/I a 0, 50, 100, 200, 400 y 800 KGy.

### 3.1.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X

Esta espectroscopia permite conocer el porcentaje elemental así como los principales estados químicos de la superficie del material. Este tipo de análisis son de gran importancia ya que un material interacciona con el medio mediante su superficie.



Los PPy/I presentan en su superficie carbono, nitrógeno, yodo, oxígeno y silicio. Los estados energéticos se estudiaron mediante la deconvolución de las curvas de energía de los orbitales C1s, N1s, O1s, e I3d, a cada curva deconvolucionada se le asignó al menos un estado químico.

El carbono y nitrógeno son propios del pirrol, el yodo corresponde al dopaje, sin embargo cuando se termina el proceso de síntesis e irradiación, algunos radicales se oxidan al entrar en contacto con el medio. Parte del oxígeno que se muestra en el espectro puede corresponder a esta oxidación parcial y otra parte se origina debido a que cualquier material presenta oxígeno sobre su superficie por oxidación atmosférica. El silicio indica posible contaminación por parte del vidrio del reactor durante la síntesis.

La Figura 3.2 muestra el espectro amplio de las películas de polipirrol a las diferentes dosis. La señal de silicio se encuentra aproximadamente en 100 eV, no se aprecia bien debido a que es muy pequeña. El yodo tiene una señal bimodal por lo que únicamente se mostrara la deconvolución del orbital 5/2.

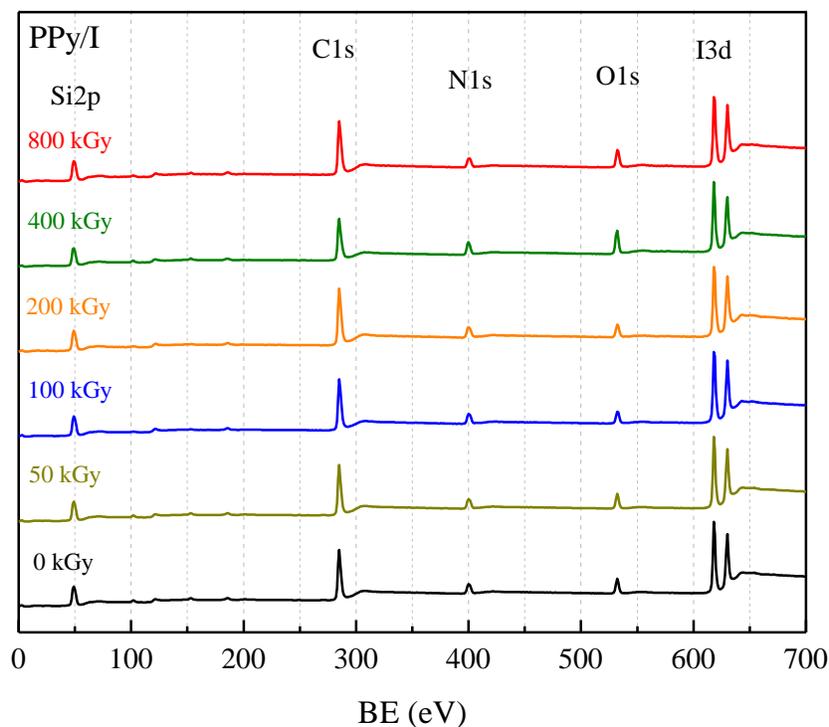


Figura 3. 2. Espectro survey de XPS de las películas de polipirrol a diferentes dosis de irradiación.



La Tabla 3.1. Muestra el porcentaje elemental para cada muestra, así como la relación estequiométrica de los principales elementos que conforman la superficie del material respecto al carbono. En el anillo del pirrol la relación estequiométrica C/N es de 4, es decir hay 4 átomos de carbono por cada átomo de nitrógeno, esta relación es más del doble para todas las dosis de irradiación, excepto para 400 kGy. Es posible que en el proceso de síntesis e irradiación se formen moléculas ligeras que incluyan átomos de nitrógeno que se liberen debido a su bajo peso molecular.

La relación C/I es en promedio 20. El yodo es un elemento que no se encuentra en el pirrol, por lo que su presencia se debe al dopaje realizado por plasma. Como se describió anteriormente en el dopaje por plasma el dopante se encuentra enlazado químicamente con algún elemento del material por lo que es parte de su estructura, esto se estudia más adelante en la deconvolución y asignación de estados del orbital I3d.

La correlación C/O es menor en los polímeros con mayor irradiación, esto se puede deber a que conforme se incrementa la dosis de irradiación la transferencia de energía es mayor, durante este proceso los radicales libres se entrecruzan o generan enlaces múltiples, debido a esto, al terminar el proceso de irradiación el número de radicales que se oxidan es menor.

Tabla 3. 1. Porcentaje elemental y relación atómica de PPy/I a diferentes dosis.

|             | 0 kGy | 50 kGy | 100 kGy | 200 kGy | 400 kGy | 800 kGy |
|-------------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|
| <b>C1s</b>  | 77.9  | 75.7   | 78.5    | 78.8    | 65.9    | 76.5    |
| <b>N1s</b>  | 9.2   | 8.4    | 9.1     | 8.8     | 11.9    | 7.4     |
| <b>I3d</b>  | 3.8   | 3.9    | 3.9     | 3.5     | 4       | 3.6     |
| <b>O1s</b>  | 5.7   | 8.6    | 7.1     | 6.9     | 14.7    | 9.8     |
| <b>Si2p</b> | 3.4   | 3.5    | 1.5     | 2       | 3.5     | 2.6     |
| <b>C/N</b>  | 8.5   | 9      | 8.6     | 9       | 5.5     | 10.3    |
| <b>C/I</b>  | 20.5  | 19.4   | 20      | 22.5    | 16.4    | 21.3    |
| <b>C/O</b>  | 13.7  | 8.8    | 11.1    | 11.4    | 4.5     | 7.8     |



Se graficó la energía de enlace atómico BE (Binding Energy) en electrónvolts (eV) respecto a la intensidad de la señal (I) en cuentas por segundo para cada orbital. Se llevó a cabo la deconvolución de las curvas de energía de los orbitales para cada elemento, este proceso se realizó mediante curvas gaussianas, para C1s, N1s, O1s e I3d se consideraron 4, 3, 2 y 1 enlaces respectivamente. El intervalo de cada curva obtenida mediante el análisis de deconvolución comprende más de un estado energético, es decir más de un estado químico, sin embargo en este trabajo únicamente se mostrará el estado o los estados predominantes para cada punto máximo de energía. La anchura de las curvas se ajustó mediante la variable FWHM. La asignación de estados energéticos a estados químicos se realizó considerando que los estados con mayor energía de enlace entre átomos se encuentran en la zona donde la energía de enlace con el núcleo atómico (BE) es menor, es decir los estados con mayor cantidad de átomos de hidrogeno y conforme se avanza a la zona donde la energía BE es mayor, el número átomos de hidrogeno es menor debido a los procesos de deshidrogenación, en esta zona es posible encontrar los estados químicos con menor energía de enlace. En los estados químicos que se presentan, el átomo sobre el cual se calculó la energía de enlace se encontrará subrayado, lo que quiere decir que todos los elementos del estado están enlazados al átomo subrayado.

### 3.1.2.1 Carbono (C1s)

Para las deconvoluciones del orbital C1s se fijó el FWHM en el intervalo de 0.9 a 1.1. La deconvolución generó 4 curvas para las dosis de 0 a 200 kGy, para las dosis de 400 y 800 kGy se observaron 5 curvas. La Figura 3.3 muestra las deconvoluciones para el orbital C1s, así como los posibles estados químicos asignados a cada curva energética.

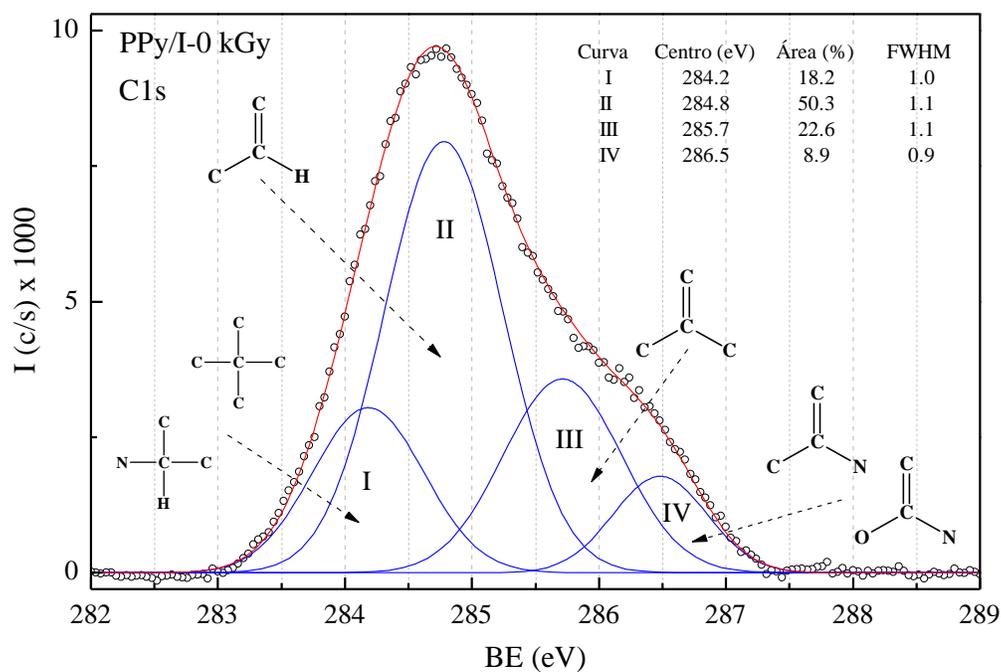


Figura 3.3 (a). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital C1s de PPy/I a 0 kGy (sin irradiar).

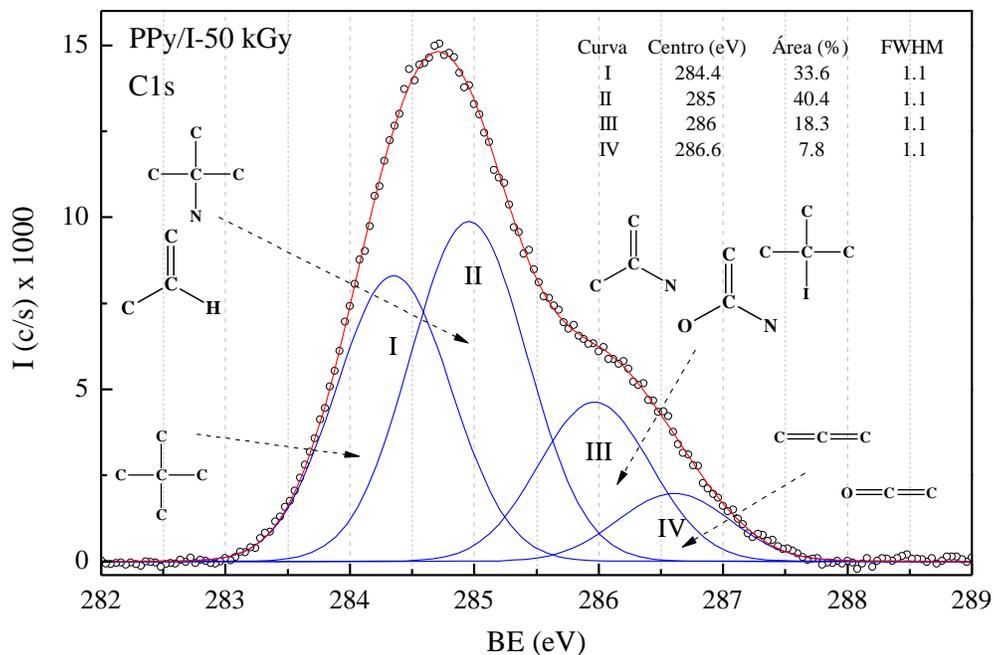


Figura 3.3 (b). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital C1s de PPy/I a 50 kGy.

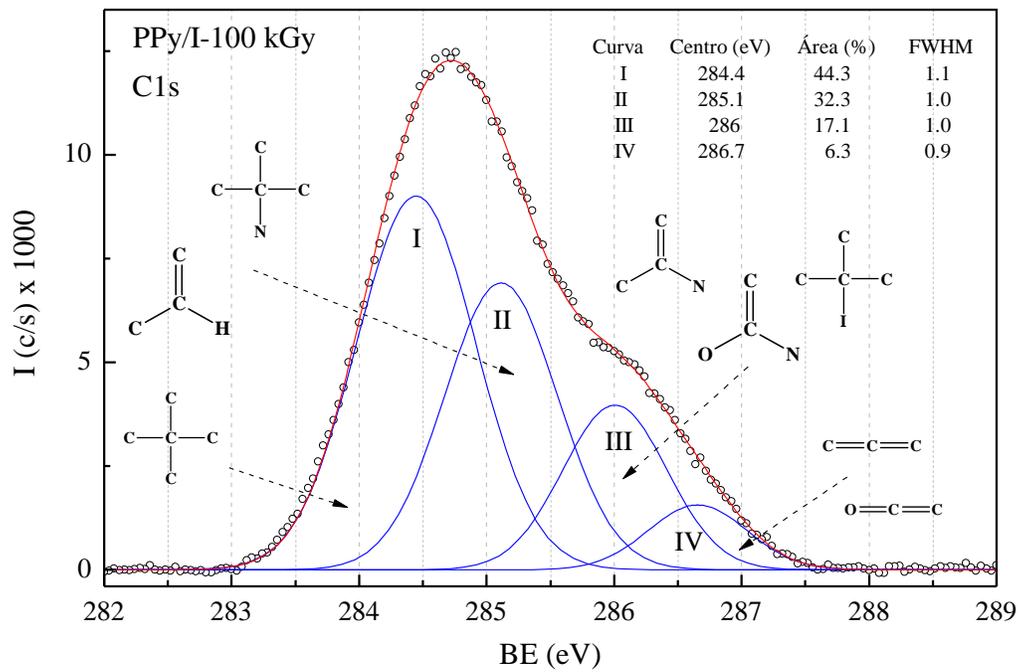


Figura 3.3 (c). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital C1s de PPy/I a 100 kGy.

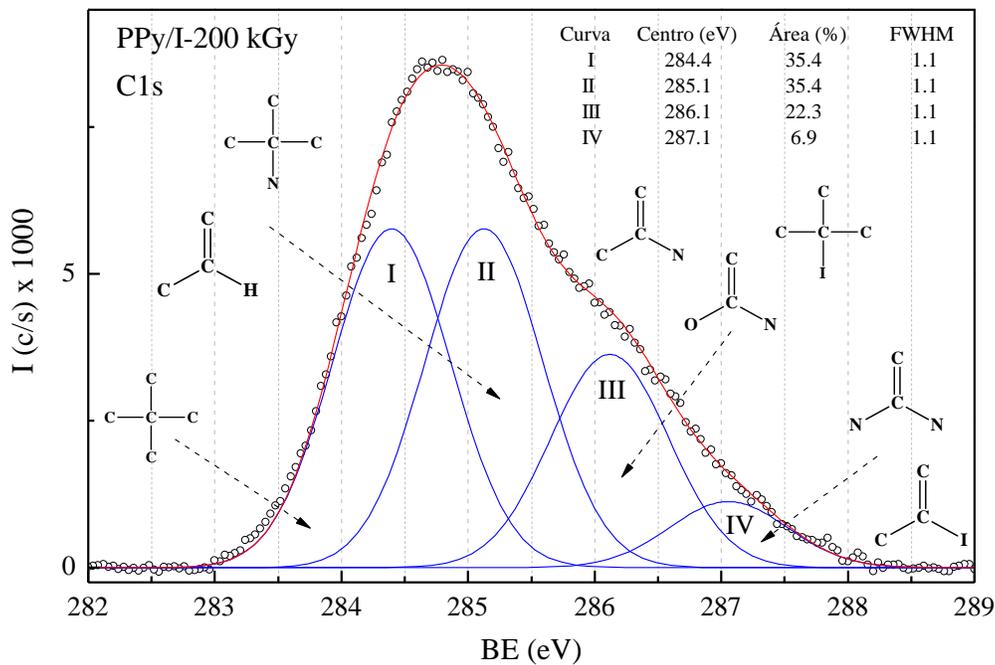


Figura 3.3 (d). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital C1s de PPy/I a 200 kGy.

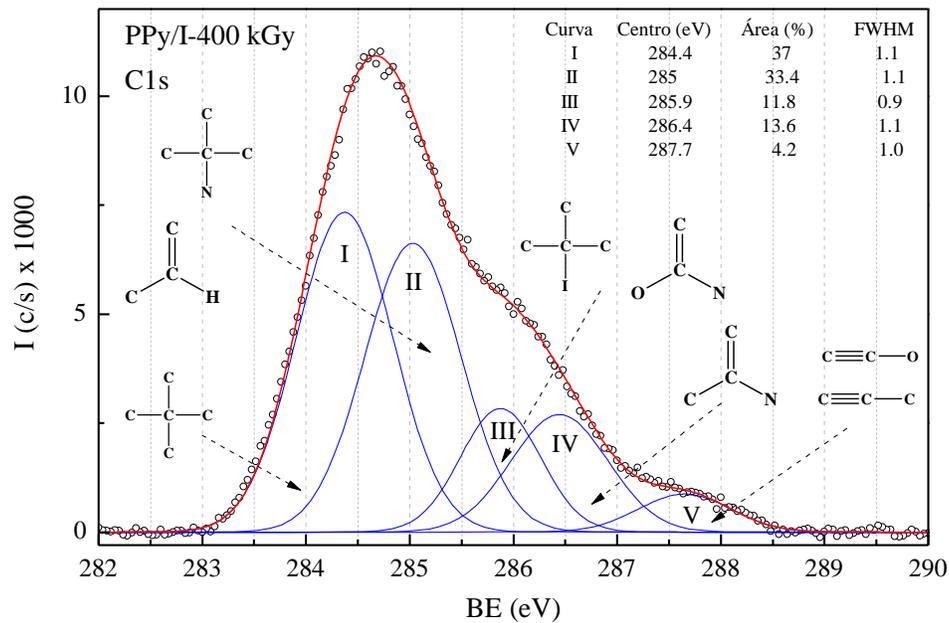


Figura 3.3 (e). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital C1s de PPy/I a 400 kGy.

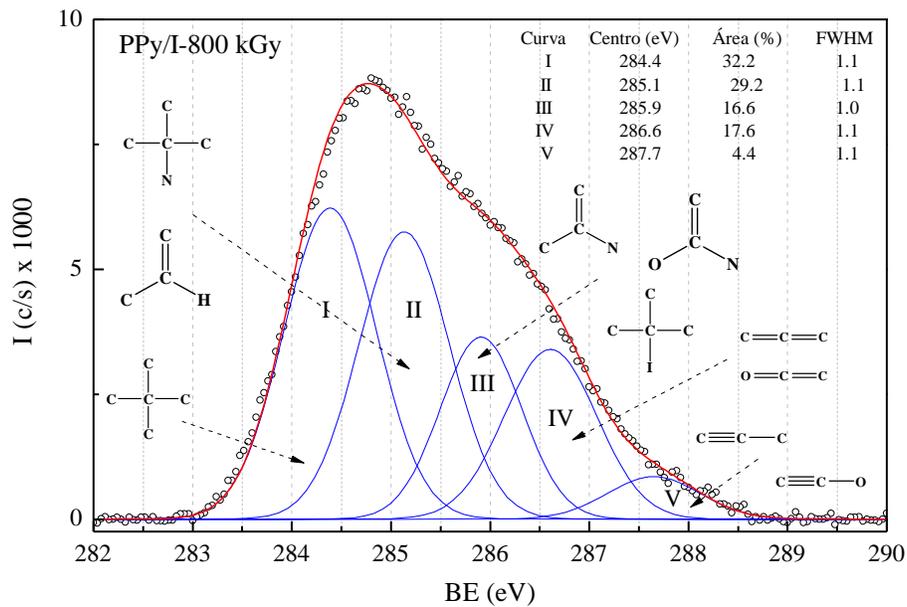


Figura 3.3 (f). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital C1s de PPy/I a 800 kGy.

Figura 3. 3. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital C1s de los PPy/I a las diferentes dosis de irradiación: a) 0 kGy, b) 50 kGy, c) 100 kGy, d) 200 kGy, e) 400 kGy y f) 800 kGy.



Durante la síntesis al mismo tiempo que se forma la estructura entrecruzada del polímero se forman y/o desprenden fragmentos de cadena corta que también están constituidos por el monómero de partida (pirrol), ver Figura 3.4. Estos fragmentos están presentes en la superficie del material, por lo que algunos estados químicos identificados mediante la técnica de XPS pueden pertenecer ya sea a la estructura principal del polímero, a los fragmentos o a ambos.

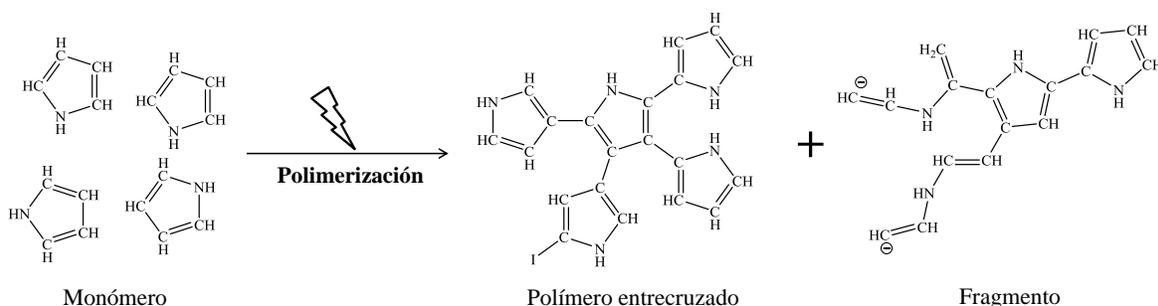


Figura 3. 4 Esquema de las posibles estructuras de PPy/I obtenidas mediante la polimerización por plasma.

A continuación se describen los estados químicos identificados.

El estado  $\text{H}-\underline{\text{C}}\text{N}-\text{C}_2$  solo está presente en la dosis de 0 kGy, ver Figura 3.3 (a), este estado químico tiene una energía de enlace de 14.54 eV y al igual que el estado químico  $\text{C}_2-\underline{\text{C}}-\text{C}_2$  con una energía de enlace de 14.4 eV, están presentes en todas las dosis de irradiación, y pueden deberse a la ruptura de anillos. Estos estados químicos se encuentran principalmente en los fragmentos. La Figura 3.5 muestra una esquematización sobre la posible participación de estos estados químicos.

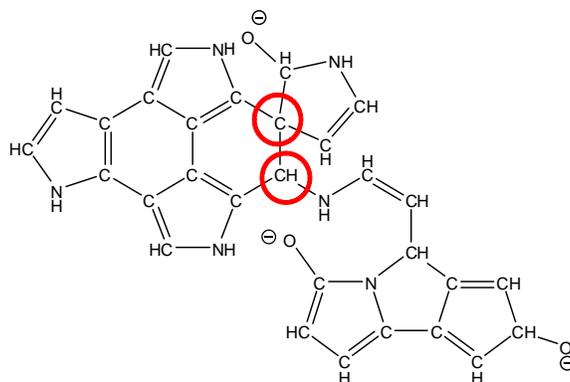


Figura 3. 5. Posible participación de los estados  $\text{H}-\underline{\text{C}}\text{N}-\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2-\underline{\text{C}}-\text{C}_2$  en los fragmentos de polipirrol.



El estado químico  $C=\underline{C}H-C$  con una energía de enlace de 14.32 eV es característico del anillo del pirrol, está presente en todas las dosis, en 0 kGy, ver Figura 3.3 (a), es el estado más abundante pero su participación disminuye conforme se incrementa la dosis de irradiación debido al reacomodo de la estructura y a la oxidación. Este estado forma parte de la estructura del polímero. Ver Figura 3.3 (b), (c), (d), (e) y (f). En la Figura 3.6 se muestra un esquema de este estado químico.

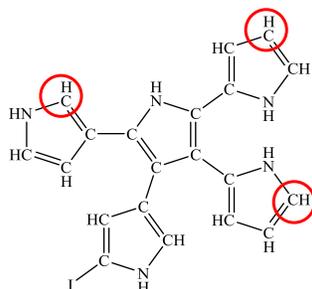


Figura 3. 6. Posible participación del estado  $C=\underline{C}H-C$ .

El estado químico  $C_3-\underline{C}-N$  con una energía de enlace de 13.84 eV aparece a partir de 50 kGy, ver Figura 3.3 (b). Es posible que se origine por la fragmentación de anillos pirrólicos y posterior reacomodo de los fragmentos. Ver Figura 3.7.

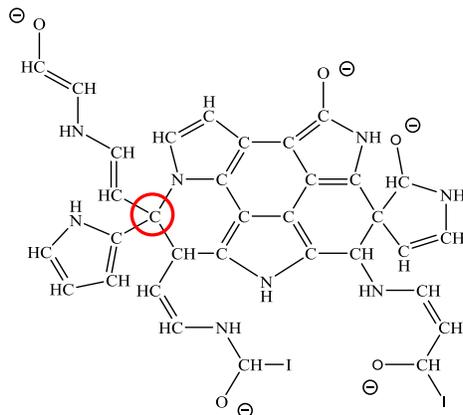


Figura 3. 7. Posible participación del estado  $C_3-\underline{C}-N$ .

La dosis de 0 kGy presenta el estado químico  $C=\underline{C}C-C$  el cual tiene una energía de enlace de 13.62 eV, este estado químico se genera por la unión de anillos durante el proceso de síntesis, este estado representa la formación de la cadena principal del polímero. La Figura 3.8 muestra este estado.

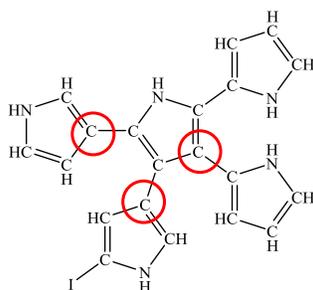


Figura 3. 8. Posible participación de los enlaces  $C=CC-C$ .

El estado químico  $C=CN-C$  con una energía de enlace de 13.06 eV se debe a la unión de los anillos pirrólicos, el crecimiento de la cadena polimérica también es posible mediante la unión de un átomo de nitrógeno de un anillo con el átomo de carbono de otro anillo. El estado químico  $C=CN-O$  tiene una energía de 13.04 eV indica oxidación, que puede estar presente en la estructura principal y en fragmentos, sin embargo en los fragmentos es donde este estado será más abundante. El estado químico  $C_3-C-I$  posee una energía de enlace de 13.27 eV se debe al proceso de dopaje, no aparece en los polímeros sin irradiar, su presencia se debe a el reacomodo de la estructura química del polímero, se encuentra principalmente en los fragmentos del polímero. Estos estados se muestran en la Figura 3.9.

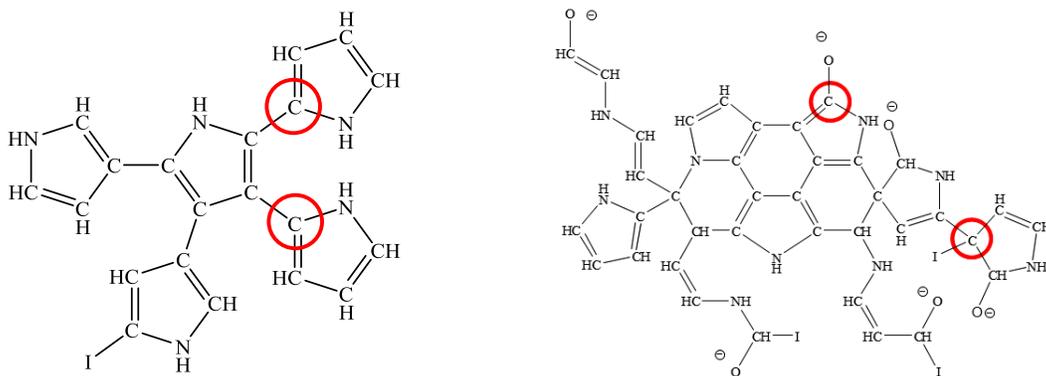


Figura 3. 9. Posible participación de los estados  $C=CN-C$ ,  $C=CN-O$  y  $C_3-C-I$  en la estructura del polímero.

En 200 kGy se puede ver la presencia de los estados químicos  $C=CN-N$  y  $C=CC-I$  con energía de enlace de 12.5 y 12.49 eV respectivamente, ver Figura 3.3 (d), el primer estado se puede deber a la unión de dos anillos de pirrol mediante un átomo de carbono, mientras



que el segundo se debe al proceso de dopaje. Ambos es posible encontrarlos en la estructura principal. Ver Figura 3.10.

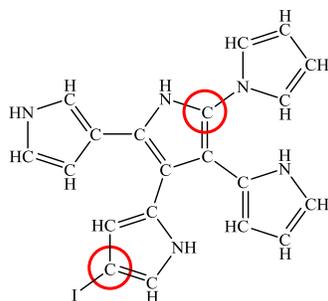


Figura 3. 10. Posible participación de los estados  $C=\underline{C}N-N$  y  $C=\underline{C}C-I$ .

La creación de enlaces múltiples es una característica de los materiales irradiados. Los estados químicos con dobles enlaces consecutivos  $C=\underline{C}=C$  y  $C=\underline{C}=O$  con energías de enlace de 12.84 y 12.82 eV respectivamente aparecen en las dosis de 50, 100 y 800 kGy, ver Figuras 3.3 (b), (c) y (e) respectivamente. Los estados químicos con enlaces triples  $C\equiv\underline{C}-C$  y  $C\equiv\underline{C}-O$  únicamente aparecen a altas dosis de irradiación, en este trabajo a 400 y 800 kGy. Estos estados químicos se encuentran exclusivamente en los fragmentos, ver Figura 3.11.

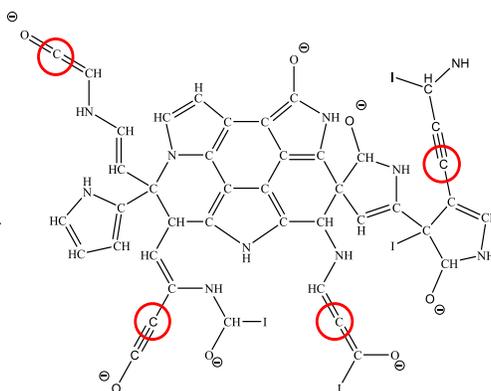


Figura 3. 11. Posible participación de los estados químicos con enlaces múltiples  $C=\underline{C}=C$ ,  $C=\underline{C}=O$ ,  $C\equiv\underline{C}-C$  y  $C\equiv\underline{C}-O$ .

No todos los estados tienen la misma participación en la estructura, es decir la formación de ciertos estados es más probable que la de otros. En la Tabla 3.2. Se muestra un resumen de los posibles estados químicos de carbono para todas las dosis de irradiación y los estados más probables se encuentran resaltados en negrita.



Tabla 3. 2. Posibles estados químicos para carbono.

| 0 kGy       |                                                         | 50 kGy      |                                        | 100 kGy     |                                        |
|-------------|---------------------------------------------------------|-------------|----------------------------------------|-------------|----------------------------------------|
| Max BE (eV) | Estado químico                                          | Max BE (eV) | Estado químico                         | Max BE (eV) | Estado químico                         |
| 284.2       | H-C-N-C <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> -C-C <sub>2</sub> | 284.4       | C <sub>2</sub> -C-C <sub>2</sub>       | 284.4       | C <sub>2</sub> -C-C <sub>2</sub>       |
| 284.8       | C=CH-C                                                  | 285         | C <sub>3</sub> -C-N, C=CH-C            | 285.1       | C <sub>3</sub> -C-N, C=CH-C            |
| 285.7       | C=CC-C                                                  | 286         | C <sub>3</sub> -C-I, C=CN-C,<br>C=CN-O | 286         | C <sub>3</sub> -C-I, C=CN-C,<br>C=CN-O |
| 286.5       | C=CN-C, C=CN-O                                          | 286.6       | C=C=C, C=C=O                           | 286.7       | C=C=C, C=C=O                           |
| 200 kGy     |                                                         | 400 kGy     |                                        | 800 kGy     |                                        |
| Max BE (eV) | Estado químico                                          | Max BE (eV) | Estado químico                         | Max BE (eV) | Estado químico                         |
| 284.4       | C <sub>2</sub> -C-C <sub>2</sub>                        | 284.4       | C <sub>2</sub> -C-C <sub>2</sub>       | 284.4       | C <sub>2</sub> -C-C <sub>2</sub>       |
| 285.1       | C <sub>3</sub> -C-N, C=CH-C                             | 285         | C <sub>3</sub> -C-N, C=CH-C            | 285.1       | C <sub>3</sub> -C-N, C=CH-C            |
| 286.1       | C <sub>3</sub> -C-I, C=CN-C,<br>C=CN-O                  | 285.9       | C <sub>3</sub> -C-I, C=CN-O            | 285.9       | C <sub>3</sub> -C-I, C=CN-C,<br>C=CN-O |
| 287.1       | C=CN-N, C=CC-I                                          | 286.4       | C=CN-C                                 | 286.6       | C=C=C, C=C=O                           |
|             |                                                         | 287.7       | C≡C-C, C≡C-O                           | 287.7       | C≡C-C, C≡C-O                           |

Se graficó el porciento de área respecto a la máxima energía de enlace con el núcleo (BE) de cada curva obtenida mediante la deconvolución para cada una de las dosis de irradiación. Ver Figura 3.12. En esta gráfica únicamente se representan los estados químicos más probables. Estos estados químicos se dividieron en 4 categorías.



1. Estados hidrogenados (**H**).- En esta categoría está considerado el estado  $C=CH-C$  que es característico del pirrol y de los polipirroles, también se consideran aquellos estados derivados de este estado químico siempre que contengan un átomo de Hidrogeno.
2. Estados entrecruzados (**X**).- Dentro de esta categoría se encuentran estados como:  $C=CC-C$ ,  $C_2-C-C_2$ ,  $C_3-C-N$ , etc. Estos estados indican ruptura y/o unión de anillos.
3. Otros estados secundarios (**O'**).- Están considerados estados oxidados, estados con yodo y estados con enlaces múltiples, siendo estos últimos los predominantes de esta categoría. Entre los estados considerados se encuentran:  $C=C=C$ ,  $C=CN-O$ ,  $C\equiv C-C$ , etc.
4. Estados hidrogenados secundarios (**H'**).- Son aquellos estados que presentan uno o más átomos de hidrogeno y que no se encuentran en la estructura inicial del pirrol y tampoco se derivan de este. Tal es el caso del estado químico  $H-CN-C_2$ .

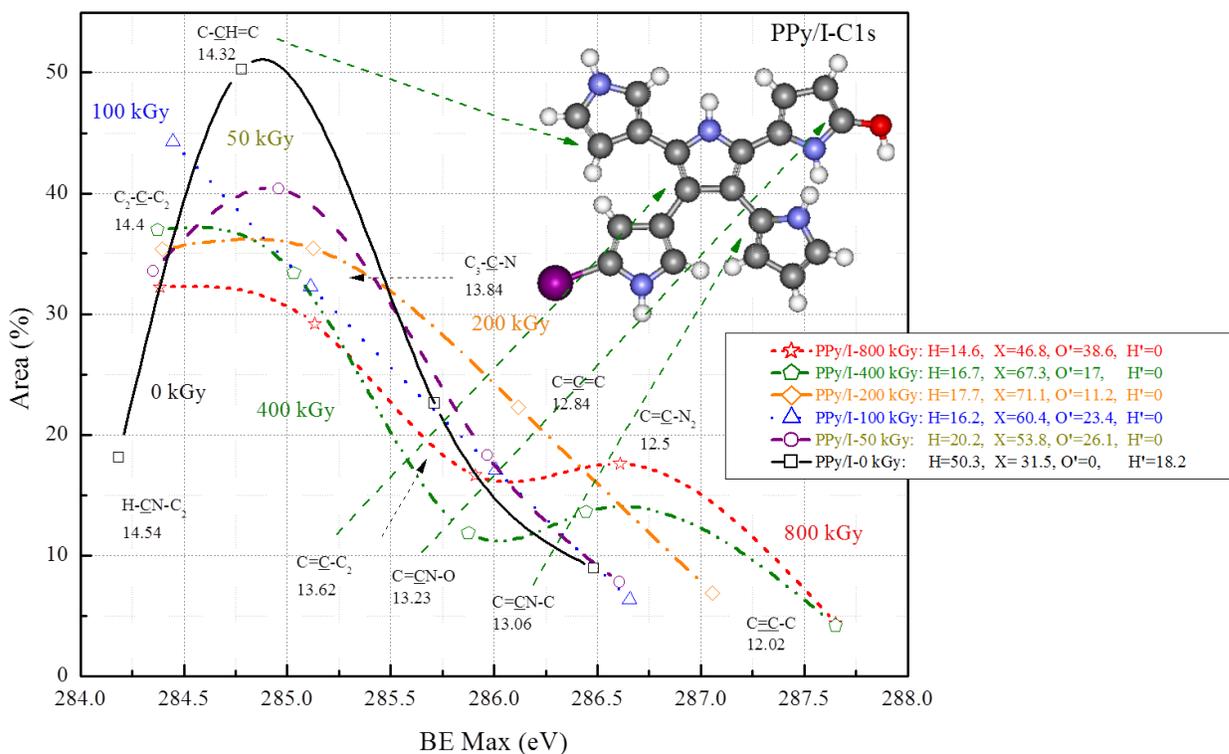


Figura 3. 12. Relación del porcentaje de área respecto a la energía máxima de enlace con el núcleo (BE) para todas las dosis de irradiación.



La gráfica de la Figura 3.12 muestra que a 0 kGy el primer estado químico es  $H-\underline{C}N-C_2$ , el cual puede ser un estado residual de la síntesis por plasma. El resto de las muestras irradiadas no presentan este estado químico. Se observa que a 50 kGy empieza la deshidrogenación favoreciendo el entrecruzamiento del material, por esta razón, para los polímeros irradiados el primer estado químico es  $C_2-\underline{C}-C_2$ . El segundo estado para la muestra no irradiada es  $C-\underline{C}H=C$ , siendo el que presenta la mayor área (50.3%) a 0 kGy. Este estado también está presente en los polímeros irradiados, pero en menor cantidad y como una mezcla de estados.

El estado químico  $C-\underline{C}N=C$  se encuentra en todos los polímeros e indica unión de anillos pirrólicos, tanto la síntesis por plasma como la irradiación gamma favorecen el entrecruzamiento y la formación de enlaces múltiples, siendo estos efectos más notorios en los polímeros irradiados, ya que presentan estados como  $C=\underline{C}-N_2$ ,  $C_3-\underline{C}-N$ , los cuáles pueden encontrarse en los polímeros sin irradiar en un bajo porcentaje y como mezcla de estados. Además, las dosis de 400 y 800 kGy presentan el estado químico  $C\equiv\underline{C}-C$ , que no se encuentra en dosis anteriores. De forma general, los estados H disminuyen de forma considerable cuando la dosis de irradiación pasa de 0 a 50 kGy. Las dosis de 50 y 100 kGy presentan una estructura similar. Los estados químicos con dobles enlaces consecutivos aparecen en los materiales irradiados y los enlaces triples solo se presentan en las dosis de 400 y 800 kGy. Ver Figura 3.12.

La gráfica de la sumatoria del porcentaje de estados se puede ver en la Figura 3.13. Los estados H y H' son 50.3 y 18.2% respectivamente a 0 kGy y se reducen hasta 14.6% a 800 kGy, el cual es el menor porcentaje de estados H en todas las dosis de irradiación. La disminución de estados H y H' es del 78.7%. Los estados X aumentan de 31.5% en 0 kGy a 46.8% en 800 kGy, el incremento total es del 48.6%. Sin embargo a 200 kGy la participación de estados X es del 71.1%, siendo 125.7% más que en 0 kGy, a partir de esta dosis el porcentaje de estados X disminuye.

De forma general se observa que los estados H y H' disminuyen y los estados X y O' aumentan. Los estados X aumentan hasta 200 kGy y después empiezan a disminuir, por su parte los estados O' durante todas las dosis de irradiación aumentan. Parece indicar que el porcentaje de X disminuye en favor del porcentaje de estados O', es decir el mecanismo de



irradiación gamma es por deshidrogenación, pero una vez que el número de estos elementos es menor la transferencia de energía incide en la estructura entrecruzada del material fragmentándola y formando enlaces múltiples.

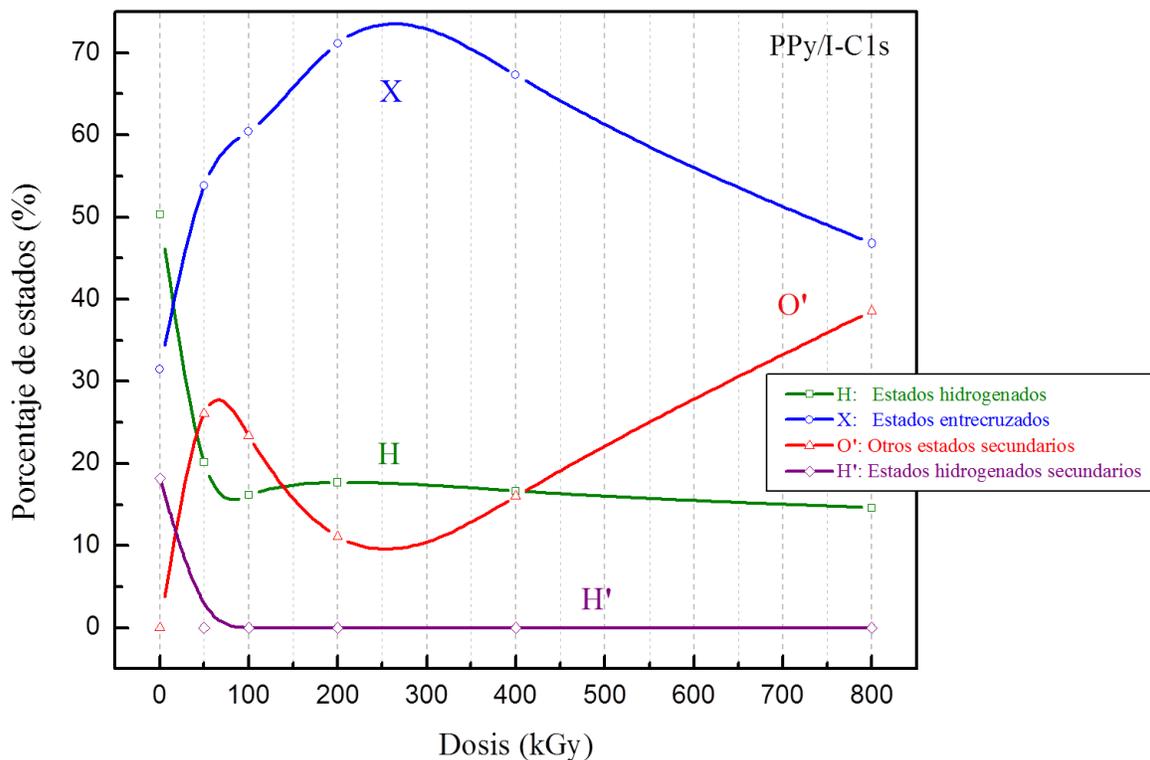


Figura 3. 13. Porcentaje de estados H, X, O' y H' para el orbital C1s.

### 3.1.2.2 Nitrógeno (N1s)

La deconvolución para las curvas del orbital N1s se realizó con tres curvas en la mayoría de las dosis, sin embargo para 200 y 800 kGy fueron necesarias 4 y 5 curvas, respectivamente. El FWHM se fijó en el intervalo de 1.1 a 1.4 eV. En la Figura 3.14 se pueden observar las deconvoluciones así como la asignación de estados químicos. Es de interés notar que la gráfica correspondiente a la dosis de 800 kGy muestra un comportamiento bimodal que no se presenta en dosis menores.

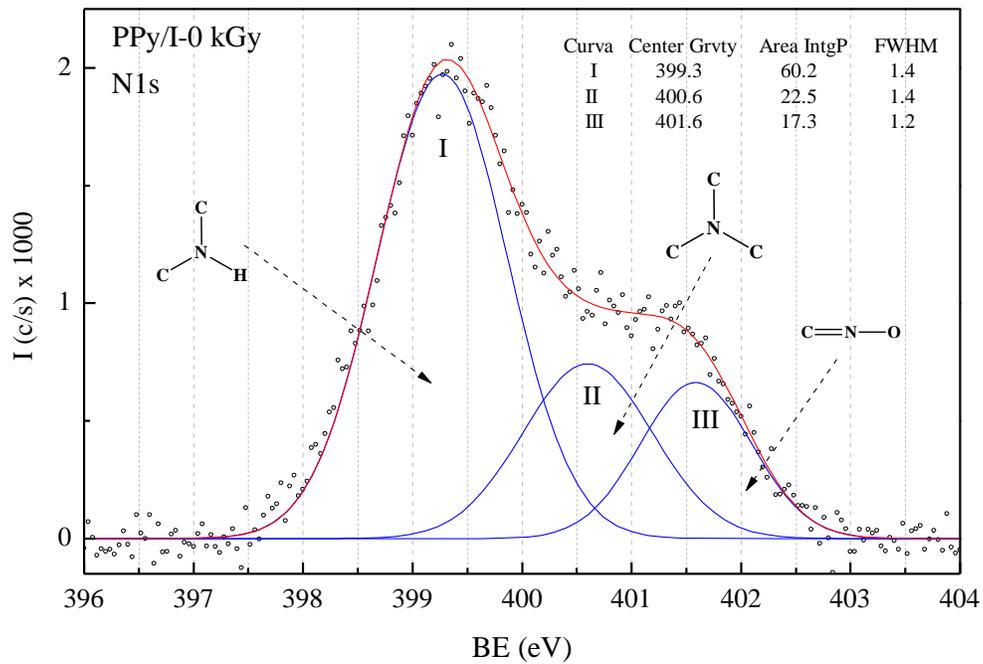


Figura 3.14 (a). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital N1s de PPy/I a 0 kGy (sin irradiar).

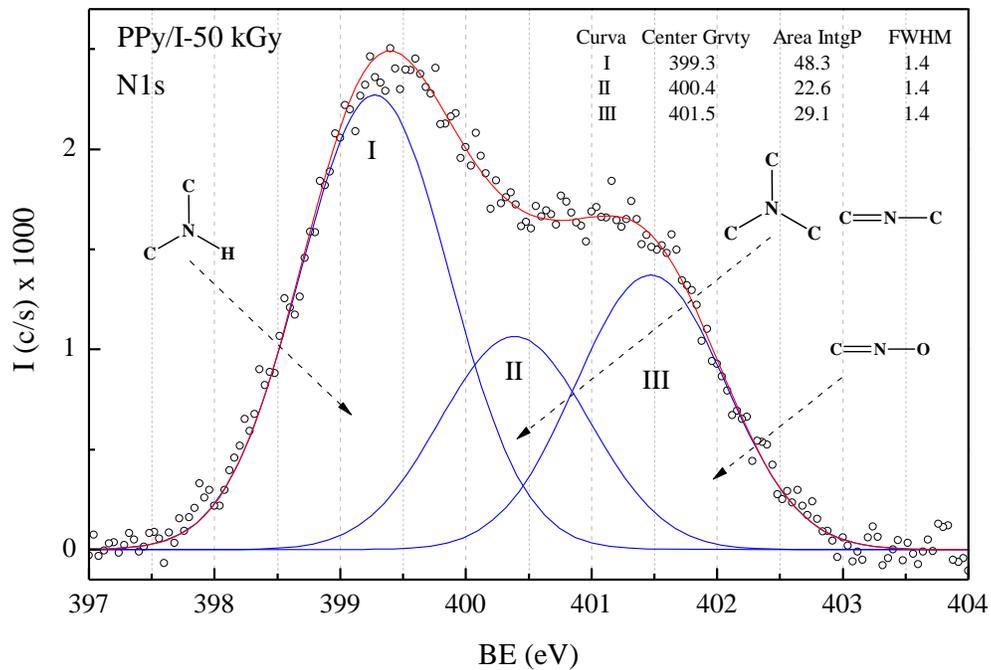


Figura 3.14 (b). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital N1s de PPy/I a 50 kGy.

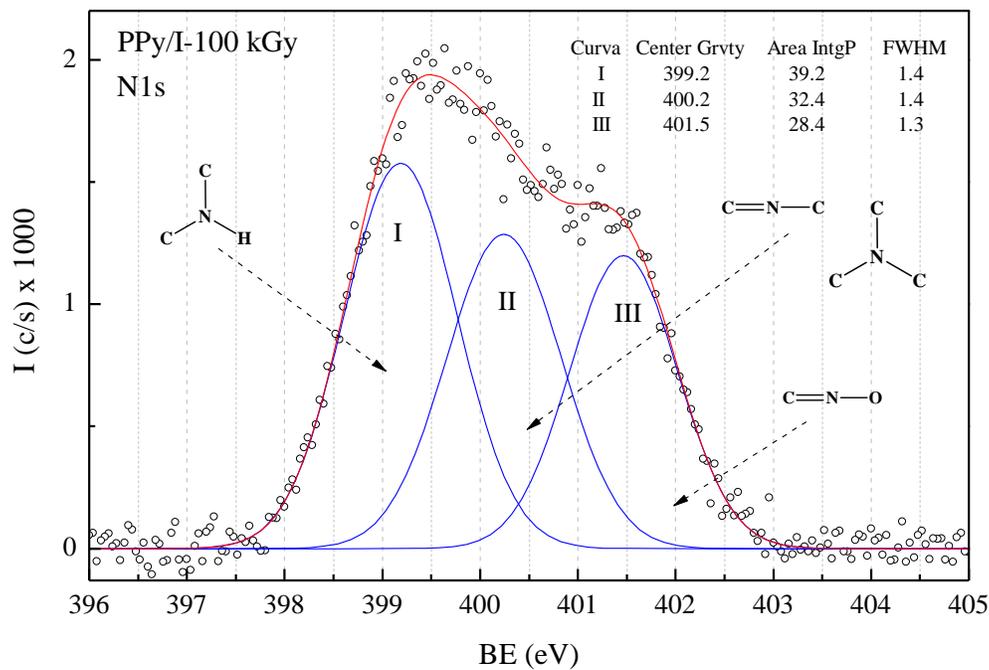


Figura 3.14 (c). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital N1s de PPy/I a 100 kGy.

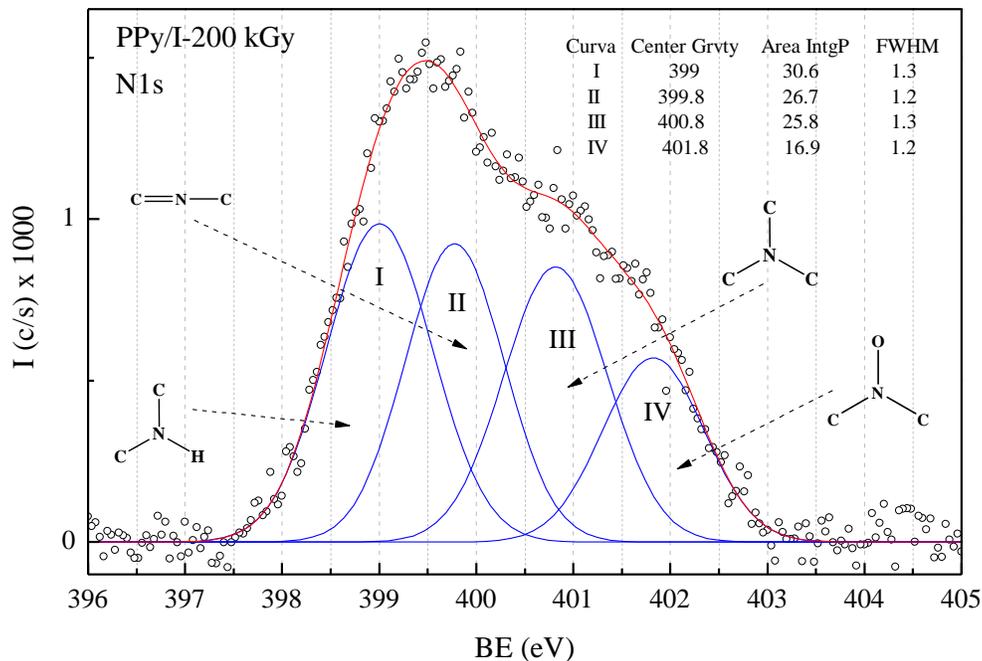


Figura 3.14 (d). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital N1s de PPy/I a 200 kGy.

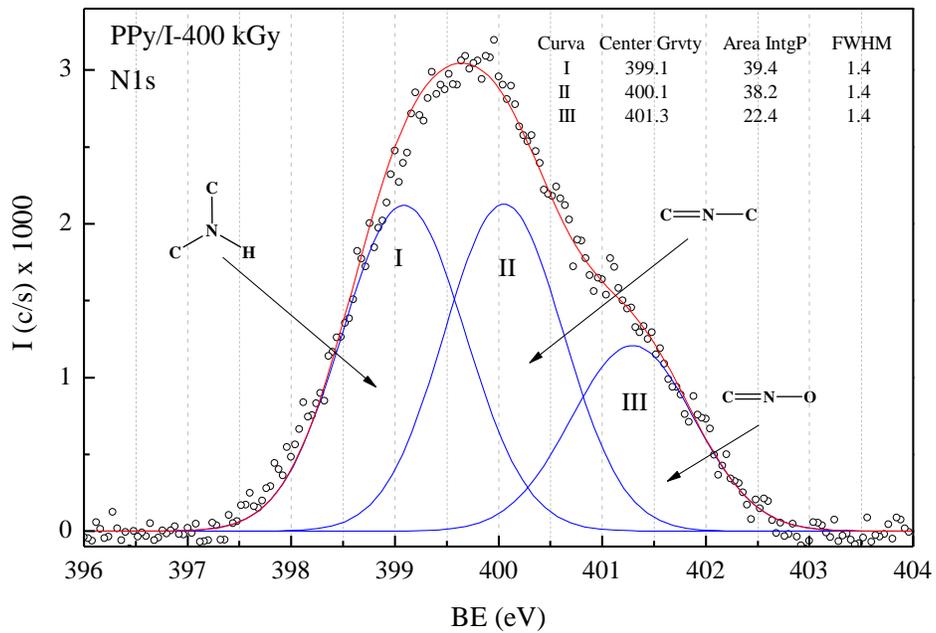


Figura 3.14 (e). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital N1s de PPy/I a 400 kGy.

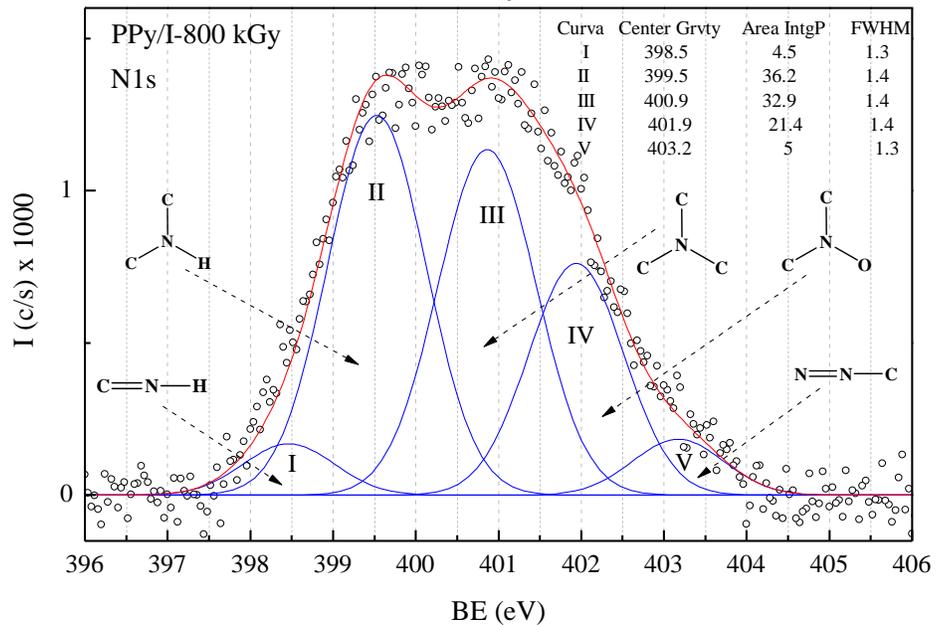


Figura 3.14 (f). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital N1s de PPy/I a 800 kGy.

Figura 3. 14. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital N1s de los PPy/I a las diferentes dosis de irradiación: a) 0 kGy, b) 50 kGy, c) 100 kGy, d) 200 kGy, e) 400 kGy y f) 800 kGy.



El estado químico C-NH-C con una energía de enlace de 10.08 eV aparece en todas las dosis de irradiación, ver Figura 3.14, es el estado característico de los anillos pirrólicos, y también de los polipirroles. Este estado químico se conserva al irradiar los PPy/I.

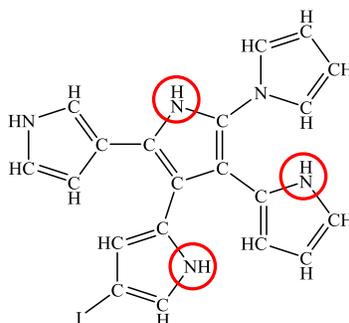


Figura 3. 15. Posible participación del enlace C-NH-C.

El estado químico C-NC-C tiene una energía de enlace de 9.12 eV y aparece en todas las dosis de irradiación, excepto para 400 kGy, se puede originar por la unión de anillos de pirrol mediante el átomo de nitrógeno y por reacomodo de la estructura química. Pertenecer principalmente al polímero. El estado químico C=N-C que tiene una energía de enlace de 9.42 eV, el doble enlace entre los átomos de nitrógeno y carbono es consecuencia del efecto de deshidrogenación. El estado químico C=N-O tiene una energía de enlace de 8.48 eV y se puede deber a la oxidación del estado químico C=N-C, ambos se encuentran en los fragmentos. Ver Figura 3.16.

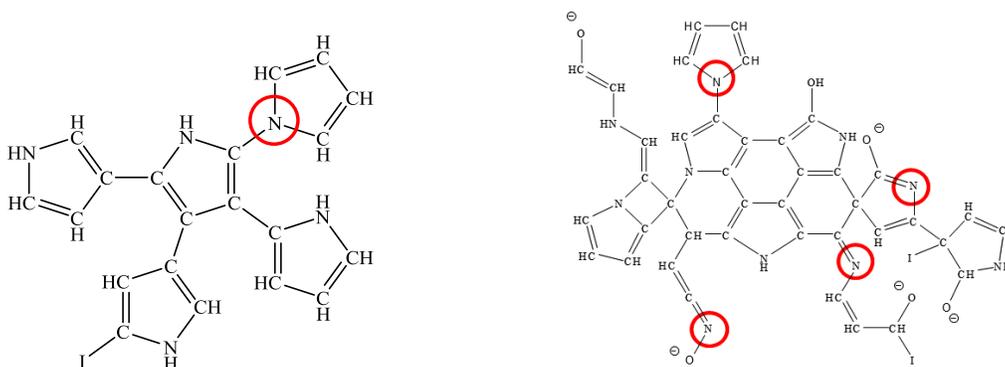


Figura 3. 16. Participación de los estados C-NC-C, C=N-C y C=N-O.

En 800 kGy se presentan los estados químicos C=N-H, C-NO-C y N=N-C con energías de enlace de 10.38, 8.18 y 7.38 eV respectivamente. La absorción de energía de los materiales por la radiación gamma permite la vibración y reacomodo molecular y atómico, este



reacomodo es diferente al de las síntesis por plasma, el cual se lleva a cabo mediante colisiones. El estado  $C=\underline{N}$ -H se debe a la ruptura del anillo pirrólico y al proceso de deshidrogenación. El estado químico  $N=\underline{N}$ -C se puede generar por la ruptura de anillos pirrólicos. Estos estados es posible encontrarlos en los fragmentos de las cadenas poliméricas.

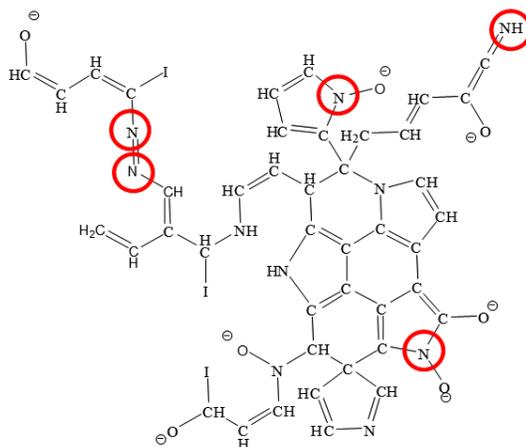


Figura 3. 17. Posible formación de los estados químicos  $C=\underline{N}$ -H,  $C-\underline{NO}$ -C y  $N=\underline{N}$ -C.

En la Tabla 3.3. Se resumen los posibles estados químicos de nitrógeno para todas las dosis de irradiación, los estados más probables se resaltan en negritas.

Tabla 3. 3. Principales estados químicos de nitrógeno.

| 0 kGy       |                      | 50 kGy      |                                    | 100 kGy     |                                    |
|-------------|----------------------|-------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|
| Max BE (eV) | Estado químico       | Max BE (eV) | Estado químico                     | Max BE (eV) | Estado químico                     |
| 399.3       | <b>C-<u>NH</u>-C</b> | 399.3       | <b>C-<u>NH</u>-C</b>               | 399.2       | <b>C-<u>NH</u>-C</b>               |
| 400.6       | <b>C-<u>NC</u>-C</b> | 400.4       | <b>C-<u>NC</u>-C, C=<u>N</u>-C</b> | 400.2       | <b>C-<u>NC</u>-C, C=<u>N</u>-C</b> |
| 401.6       | <b>C=<u>N</u>-O</b>  | 401.5       | <b>C=<u>N</u>-O</b>                | 401.5       | <b>C=<u>N</u>-O</b>                |
| 200 kGy     |                      | 400 kGy     |                                    | 800 kGy     |                                    |
| Max BE (eV) | Estado químico       | Max BE (eV) | Estado químico                     | Max BE (eV) | Estado químico                     |



|       |                      |       |                      |       |                      |
|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|
| 399   | $C-\underline{N}H-C$ | 399.1 | $C-\underline{N}H-C$ | 398.5 | $C=\underline{N}-H$  |
| 399.8 | $C=\underline{N}-C$  | 400.1 | $C=\underline{N}-C$  | 399.6 | $C-\underline{N}H-C$ |
| 400.8 | $C-\underline{N}C-C$ |       |                      | 400.9 | $C-\underline{N}C-C$ |
| 401.8 | $C-NO-C$             | 401.3 | $C=\underline{N}-O$  | 402   | $C-\underline{N}O-C$ |
|       |                      |       |                      | 403.2 | $N=\underline{N}-C$  |

Se graficó el porcentaje de área respecto a la máxima energía de enlace con el núcleo (BE) de cada curva obtenida mediante la deconvolución para cada una de las dosis de irradiación. Se consideraron las mismas 4 categorías que en C1s para realizar las sumatorias de estados. Ver Figura 3.18.

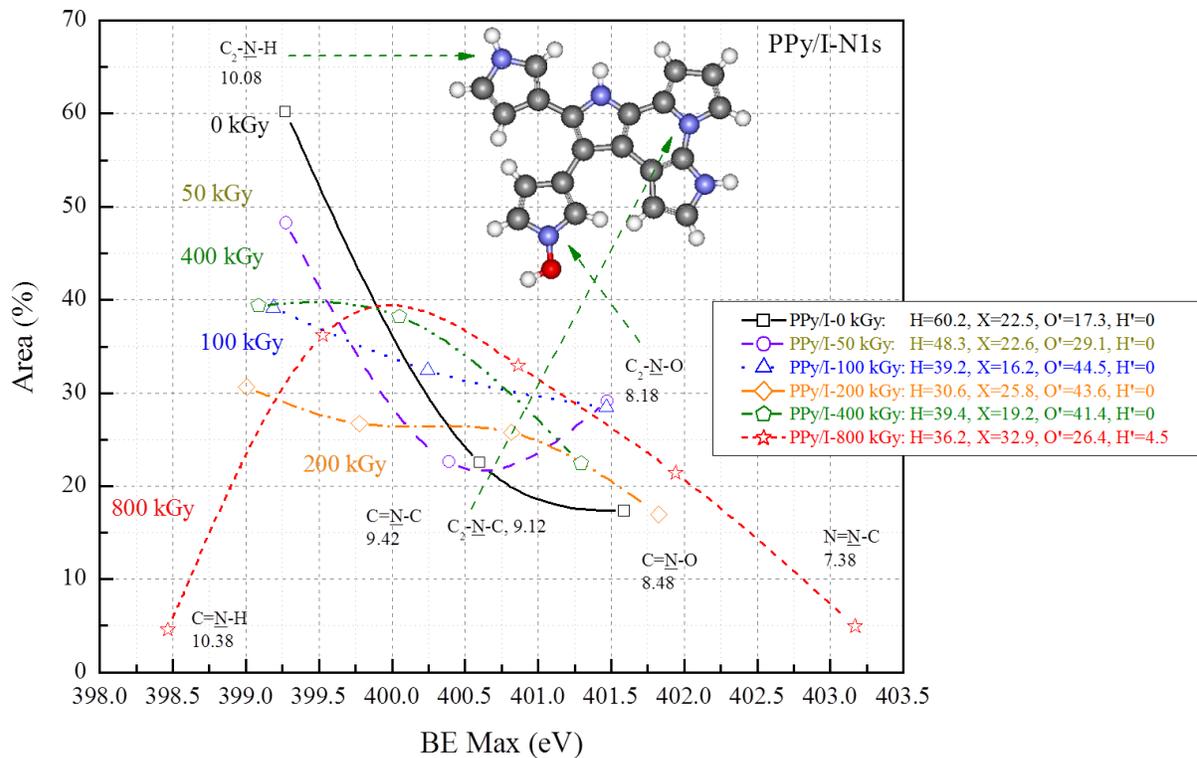


Figura 3. 18. Relación del porcentaje de área respecto a la energía máxima de enlace con el núcleo (BE) para todas las dosis de irradiación.



A 0 kGy se identifican principalmente 3 estados químicos por orden creciente de BE, C-NH-C que proviene de los anillos pirrólicos, C-NC-C que indican uniones de anillos por el átomo de N y C=N-O que indica deshidrogenación, fragmentación y oxidación de los anillos pirrólicos. La sumatoria de estados es: H=60.2%, X=22.5%, O'=17.3% y H'=0. El estado C-NH-C aparece en todas las dosis de irradiación, ya que es característico de los polipirroles y es el estado de menor BE para las dosis de irradiación de 0 a 400 kGy. Para la dosis de 800 kGy el primer estado químico es C=N-H, el cual no aparece en las demás dosis de irradiación, e indica ruptura en el anillo pirrólico.

El estado C=N-C puede ser resultado de una deshidrogenación del estado C=N-H favoreciendo el entrecruzamiento en las cadenas poliméricas, Los estados C-NO-C y C=N-O son indicativos de la oxidación parcial que sufren los polímeros a todas las dosis de irradiación (0-800 kGy). A 800 kGy es posible la formación de dobles enlaces entre átomos de nitrógeno. Ver Figura 3.18.

En la Figura 3.19 se observa que el porcentaje de estados H disminuye en los polímeros irradiados, 60.2% en los polímeros sin irradiar, 48.3% a 50 kGy y en el resto de las dosis es menor a 40%. Los estados X incrementan y disminuyen pasando de 22.5% a 0 kGy a 32.9% en la dosis de 800 kGy. El incremento total de estados O' es del 52.6%, ya que aumenta de 17.3% en 0 kGy a 26.4% en 800 kGy, sin embargo la presencia de estos estados es mayor en dosis intermedias como 100 y 200 kGy siendo 44.5 y 43.6% respectivamente. El porcentaje de estados H' aumenta de 0% en 0 kGy a 4.5% en 800 kGy, este incremento no se debe a la formación de un estado con hidrogeno, sino a la ruptura del anillo de Pirrol para formar un enlace doble con un átomo de carbono, este fenómeno es posible debido a la gran cantidad de energía transferida a la estructura del polímero. Aún a dosis elevadas es posible encontrar estados H, por lo tanto el entrecruzamiento o formación de enlaces múltiples depende directamente de la transferencia de energía hacia los átomos de hidrogeno.

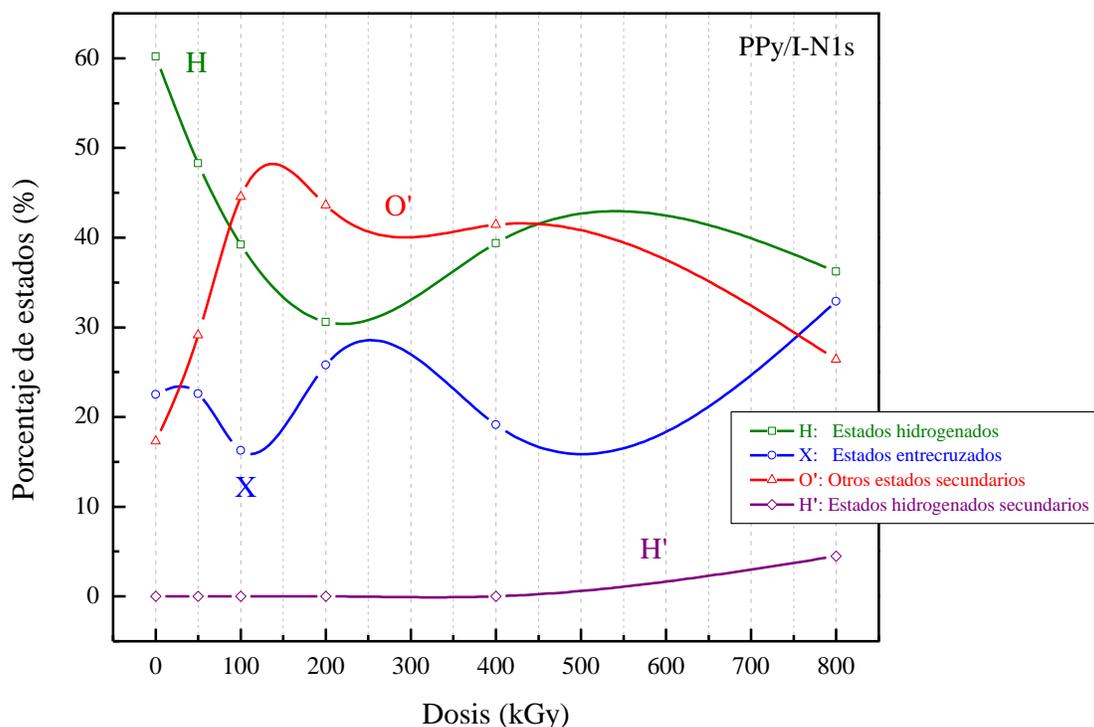


Figura 3. 19. Porcentaje de estados H, X, O' y H' para el orbital N1s.

Únicamente se calcularon las sumatorias de porcentaje de estados en los elementos de Carbono y Nitrógeno, debido a que son los elementos más importantes en la molécula de Pirrol y al estudiar la evolución de la estructura al irradiar con gammas es necesario el análisis de estos elementos.

### 3.1.2.3 Oxígeno (O1s)

El orbital O1s se deconvolucionó con dos curvas para las dosis de 0 a 100 kGy y con tres curvas para las dosis de 200 a 800 kGy. Las deconvoluciones se realizaron con FWHM entre 1.2 y 1.5 eV. Ver Figura 3.20.

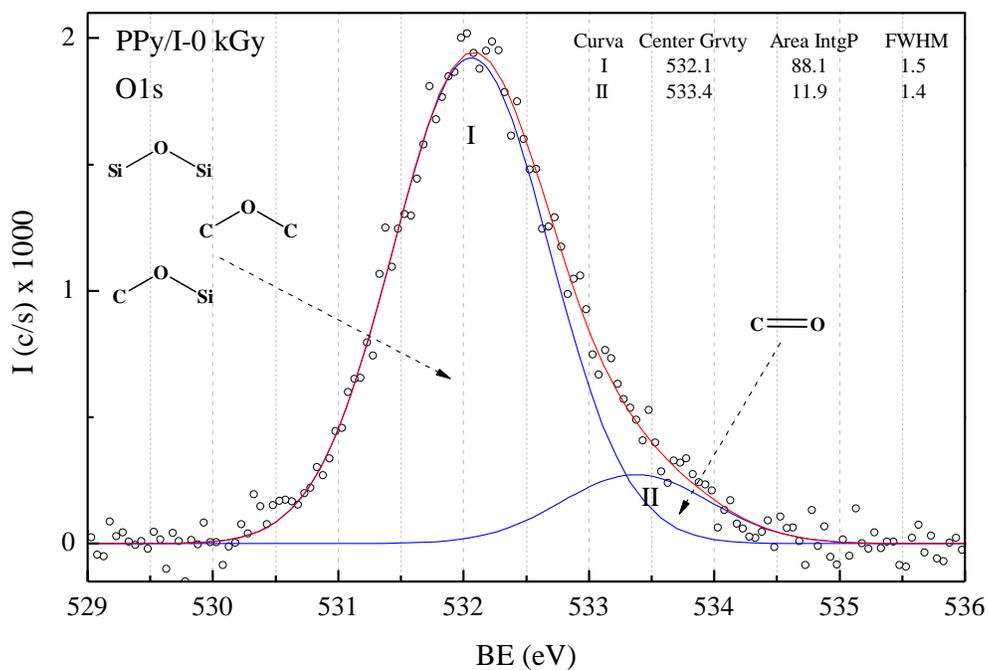


Figura 3.20 (a). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s de PPy/I a 0 kGy (sin irradiar).

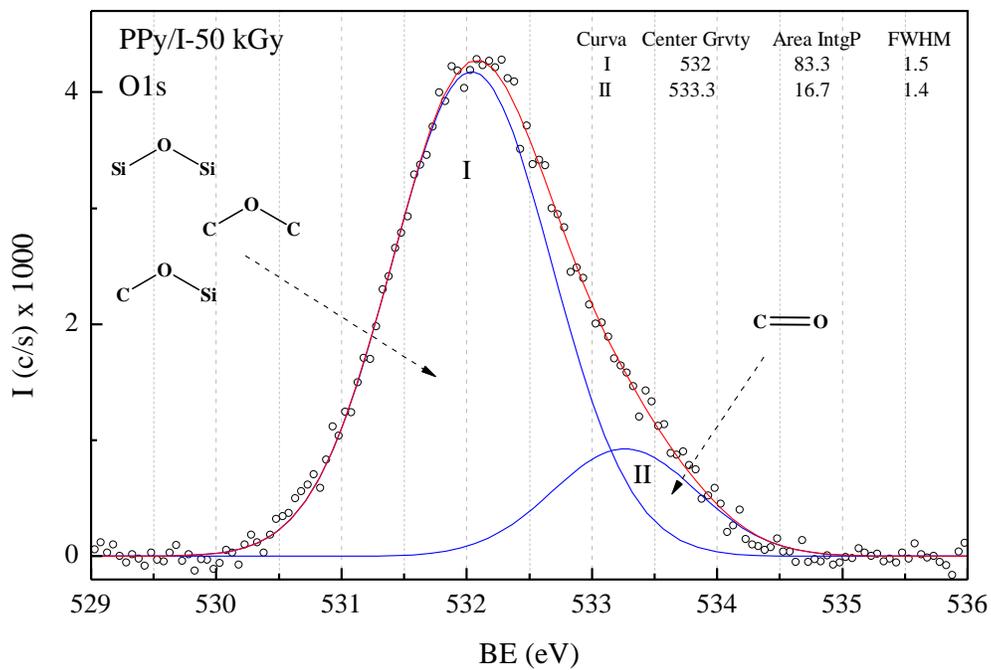


Figura 3.20 (b). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s de PPy/I a 50 kGy.

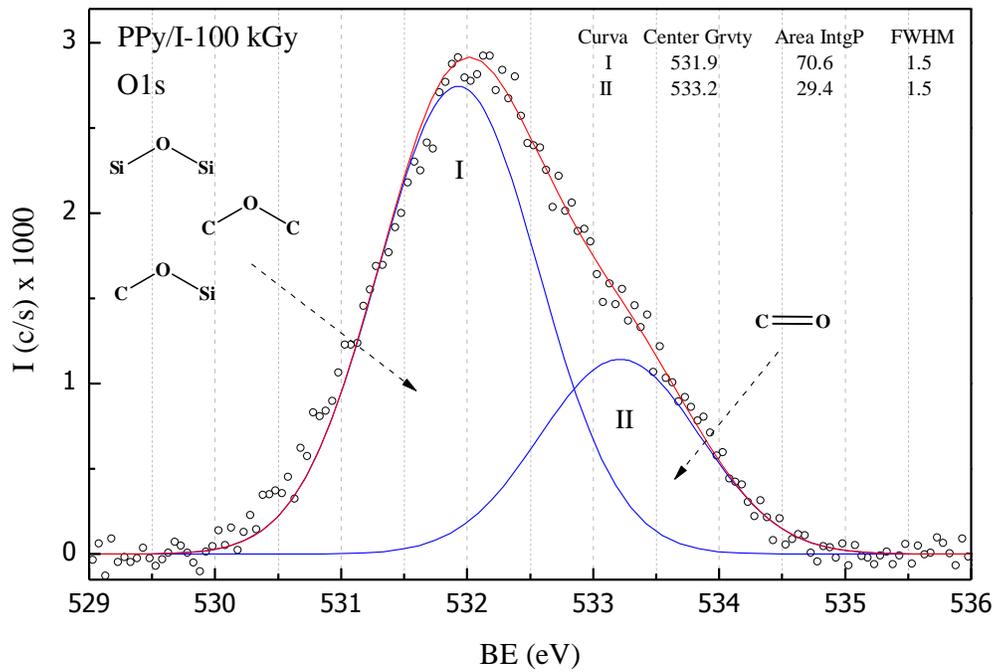


Figura 3.20 (c). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s de PPy/I a 100 kGy.

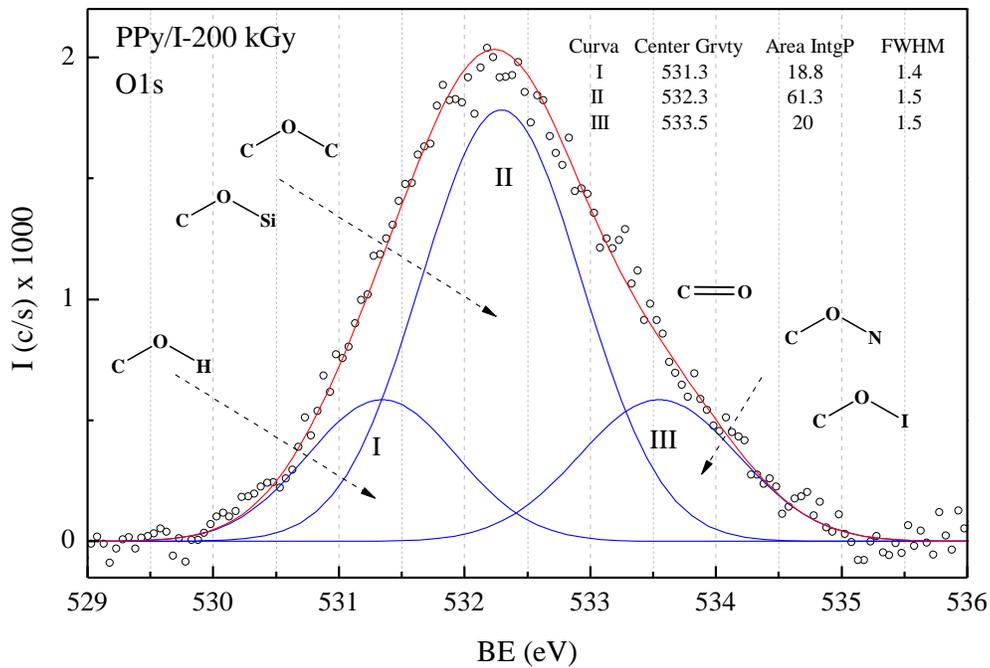


Figura 3.20 (d). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s de PPy/I a 200 kGy.

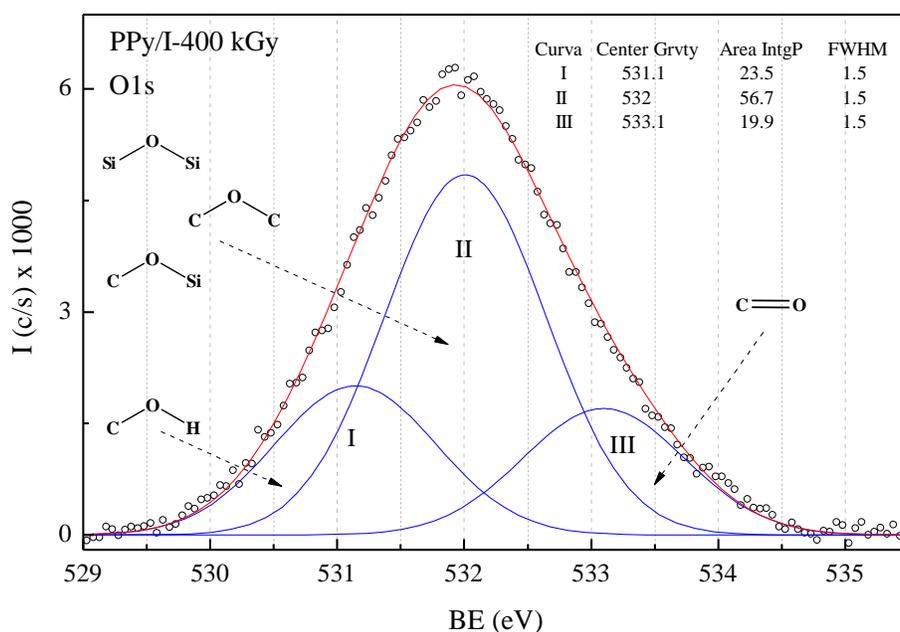


Figura 3.20 (e). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s de PPy/I a 400 kGy.

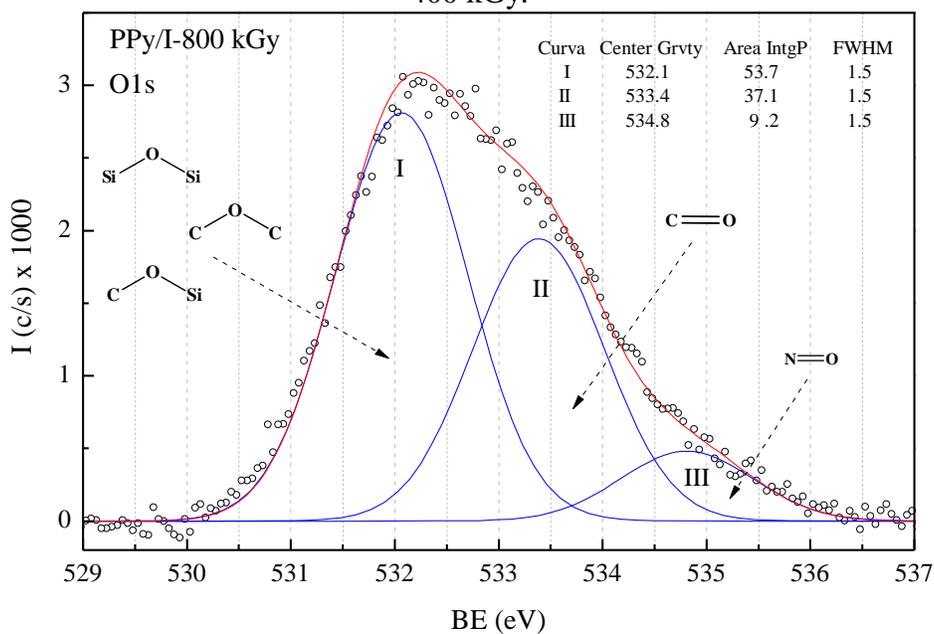
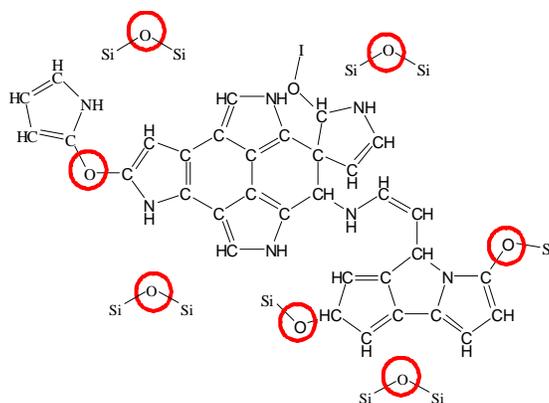


Figura 3.20(f). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s de PPy/I a 800 kGy.

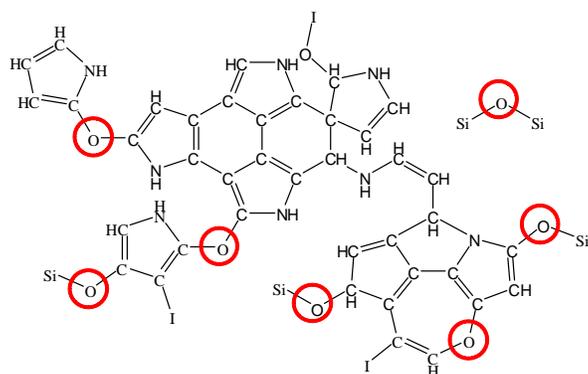
Figura 3. 20. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital O1s de los PPy/I a las diferentes dosis de irradiación: a) 0 kGy, b) 50 kGy, c) 100 kGy, d) 200 kGy, e) 400 kGy y f) 800 kGy.



Uno de los estados químicos que presenta el oxígeno es dióxido de silicio  $\text{Si-O-Si}$  con una energía de enlace de 7.6 eV, es contaminación del vidrio en el reactor de síntesis, ver Figura 3.20 a), este estado debe tener menor participación en los materiales irradiados, Figura 3.20 b). También está presente el estado químico  $\text{C-O-C}$  que tiene una energía de enlace de 7.12 eV, puede deberse a la unión de dos anillos de pirrol mediante un átomo de oxígeno, este estado tiene una participación pequeña en la estructura final del material. El estado químico  $\text{C-O-C}$  también se puede deber a átomos de oxígeno enlazados al carbono durante las rupturas de los anillos pirrólicos. El estado químico  $\text{C-O-Si}$  tiene una energía de enlace de 7.36 eV, este estado químico se debe a que durante la síntesis el monómero se oxida y el oxígeno se enlaza al silicio del vidrio. Durante la irradiación gamma es posible que por la transferencia de energía se separe un átomo de silicio del estado químico  $\text{Si-O-Si}$  y el radical  $\text{Si-O}\cdot$  se una a un átomo de carbono de la estructura del polímero formando el estado químico  $\text{Si-O-C}$ . Como se mencionó anteriormente los estados oxidados se encuentran principalmente en los fragmentos. La participación de estos estados se representa en la Figura 3.21.



a)



b)

Figura 3. 21. Posible participación de los estados químicos Si-O-Si, C-O-Si y C-O-C durante: a) el proceso de síntesis y b) la irradiación con gammas.

El estado químico C=O con una energía de enlace de 6.4 eV, está presente en todas las dosis de irradiación, los enlaces múltiples son característicos de los polímeros por plasma y también es un efecto de la irradiación gamma. En la dosis de 200 kGy se observan también los estados C-O-N y C-O-I, con una energía de enlace de 5.66 eV para ambos. El estado químico C-O-I puede originarse por el dopaje químico que sucede a altas energías como las de la síntesis e irradiación gamma. El estado químico C-O-N por el oxígeno en la estructura interna del material. A 800 kGy se observa la presencia del estado químico N=O que tiene una energía de enlace de 4.98 eV, solo a altas dosis de irradiación es posible generar este estado.

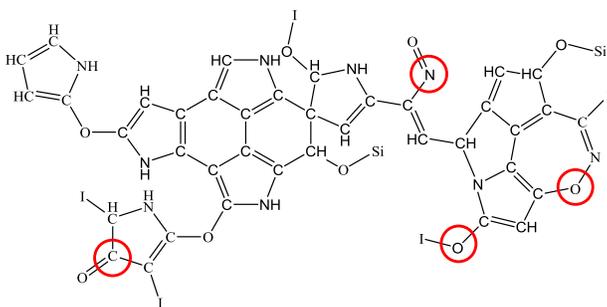


Figura 3. 22. Esquematación de los estados químicos C=O, C-O-I, C-O-N y N=O.



La Tabla 3.4. Muestra un resumen de los posibles estados químicos para el Oxígeno para todas las dosis de irradiación los estados más probables se resaltan en negritas.

Tabla 3. 4. Principales estados para Oxígeno.

| 0 kGy       |                                                            | 50 kGy      |                                                            | 100 kGy     |                                                            |
|-------------|------------------------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------|
| Max BE (eV) | Estado químico                                             | Max BE (eV) | Estado químico                                             | Max BE (eV) | Estado químico                                             |
| 532.1       | <b>C-<u>O</u>-C</b> , Si- <u>O</u> -Si,<br>C- <u>O</u> -Si | 532         | <b>C-<u>O</u>-C</b> , Si- <u>O</u> -Si,<br>C- <u>O</u> -Si | 531.9       | <b>C-<u>O</u>-C</b> , Si- <u>O</u> -Si,<br>C- <u>O</u> -Si |
| 533.4       | <b>C=<u>O</u></b>                                          | 533.3       | <b>C=<u>O</u></b>                                          | 533.3       | <b>C=<u>O</u></b>                                          |
| 200 kGy     |                                                            | 400 kGy     |                                                            | 800 kGy     |                                                            |
| Max BE (eV) | Estado químico                                             | Max BE (eV) | Estado químico                                             | Max BE (eV) | Estado químico                                             |
| 531.3       | <b>C-<u>O</u>-H</b>                                        | 531.1       | <b>C-<u>O</u>-H</b>                                        | 532.1       | <b>C-<u>O</u>-C</b> , Si- <u>O</u> -Si,<br>C- <u>O</u> -Si |
| 532.3       | <b>C-<u>O</u>-C</b> , C- <u>O</u> -Si                      | 532         | <b>C-<u>O</u>-C</b> , Si- <u>O</u> -Si,<br>C- <u>O</u> -Si | 533.4       | <b>C=<u>O</u></b>                                          |
| 533.5       | <b>C=<u>O</u></b> , C- <u>O</u> -N,<br>C- <u>O</u> -I      | 533.1       | <b>C=<u>O</u></b>                                          | 534.8       | <b>N=<u>O</u></b>                                          |

Se graficó el porcentaje de área respecto a la máxima energía de enlace con el núcleo (BE) de cada curva obtenida mediante la deconvolución para cada una de las dosis de irradiación. Se puede observar la ausencia de hidrogeno en los estados químicos, debido a que el oxígeno con el que se realiza la oxidación es atmosférico cuya fórmula es O<sub>2</sub>. Ver Figura 3.23.

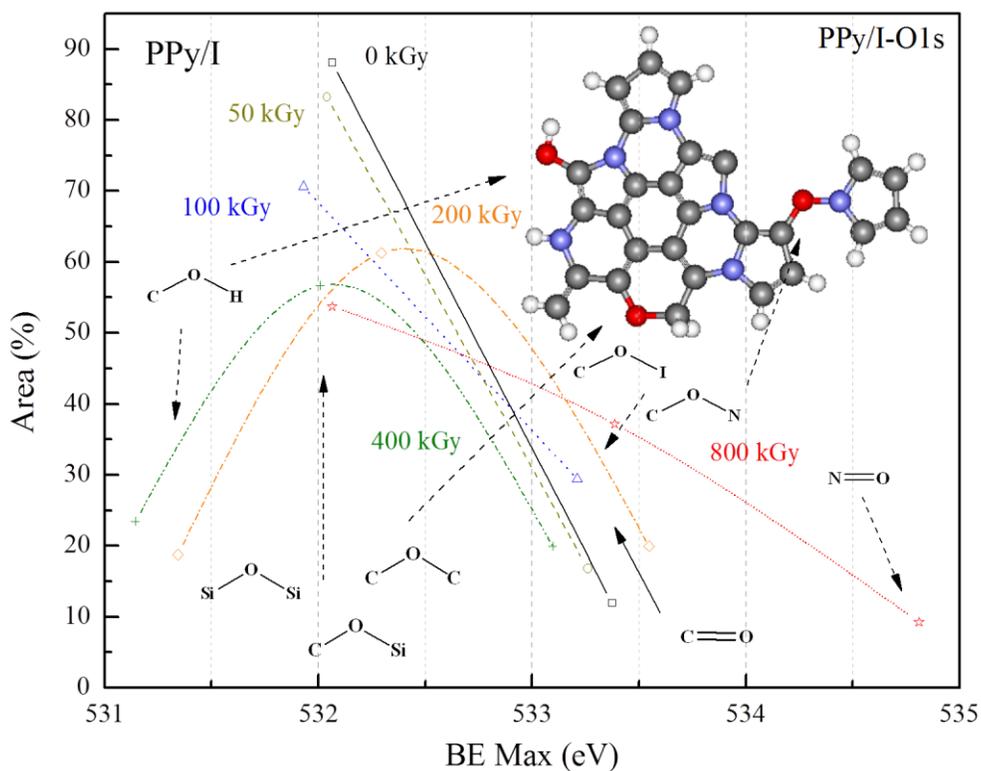


Figura 3. 23. Relación del porcentaje de área respecto a la energía máxima de enlace con el núcleo (BE) para todas las dosis de irradiación.

### 3.1.2.4 Yodo (I3d 5/2)

Para deconvolucionar el orbital I3d 5/2 correspondiente al yodo se estableció el intervalo de FWHM de 1.1 a 1.4 eV. Para las primeras tres dosis de irradiación, 0-100 kGy, se obtuvo únicamente una curva, y para las dosis de 200 a 800 kGy se obtuvieron dos. Como se mencionó anteriormente, el Yodo presenta un comportamiento bimodal, con suborbitales 3/2 y 5/2 ambos suborbitales presentan los mismos estados, por lo que solo se muestra la deconvolución del orbital 5/2. Ver Figura 3.24.

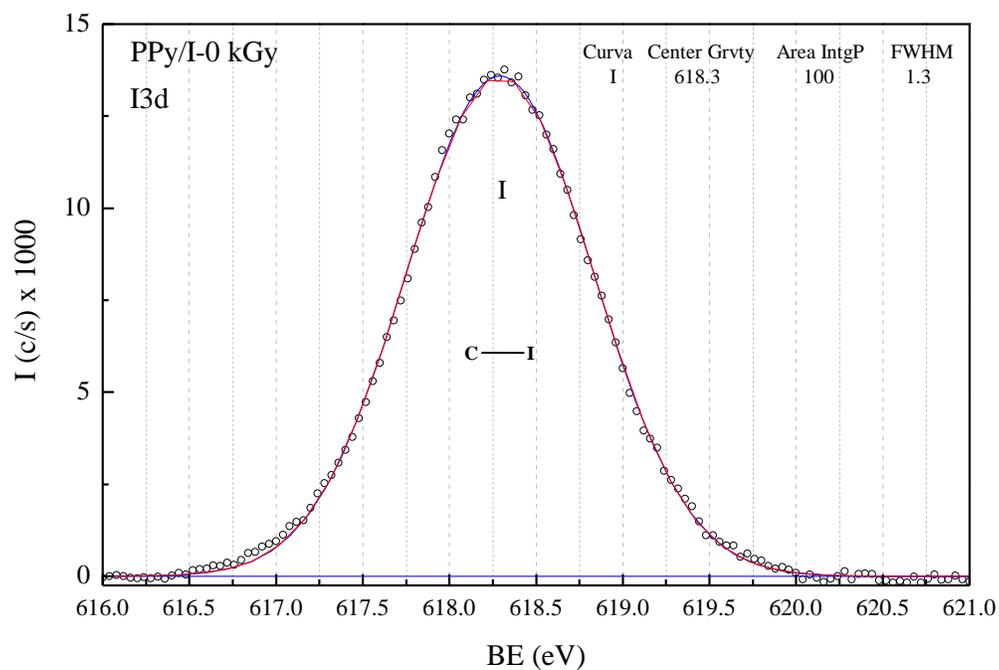


Figura 3.24 (a). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital I3d de PPy/I a 0 kGy (sin irradiar).

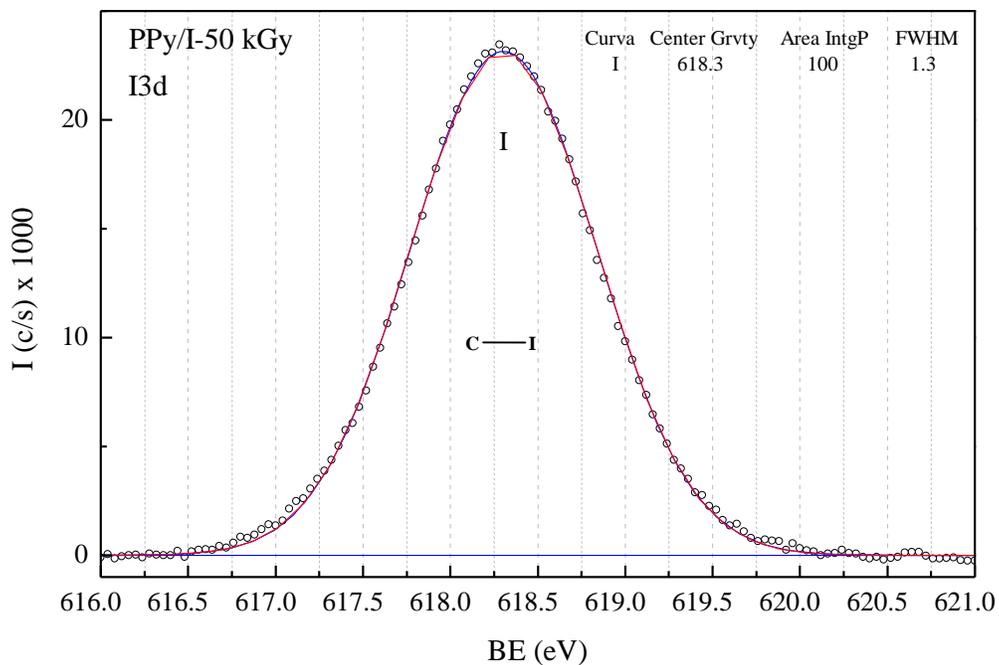


Figura 3.24 (b). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital I3d de PPy/I a 50 kGy.

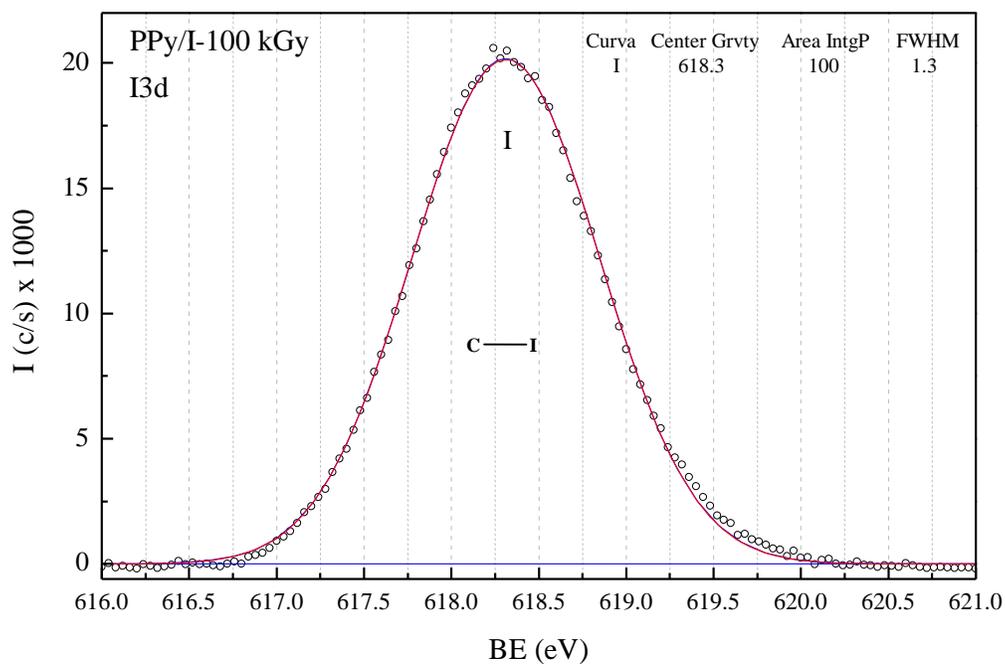


Figura 3.24 (c). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital I3d de PPY/I a 100 kGy.

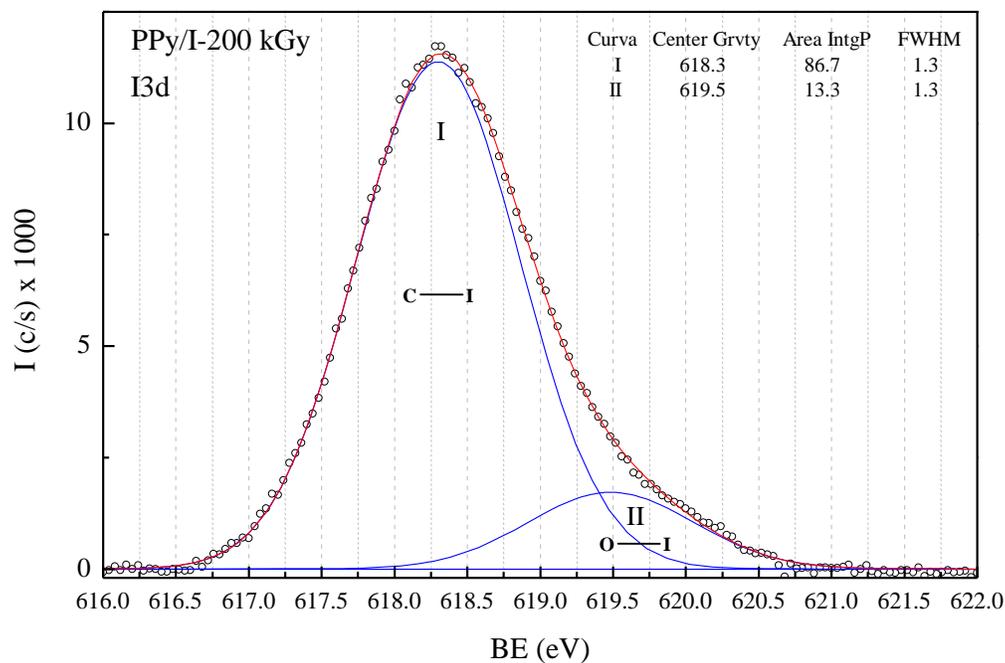


Figura 3.24 (d). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital I3d de PPY/I a 200 kGy.

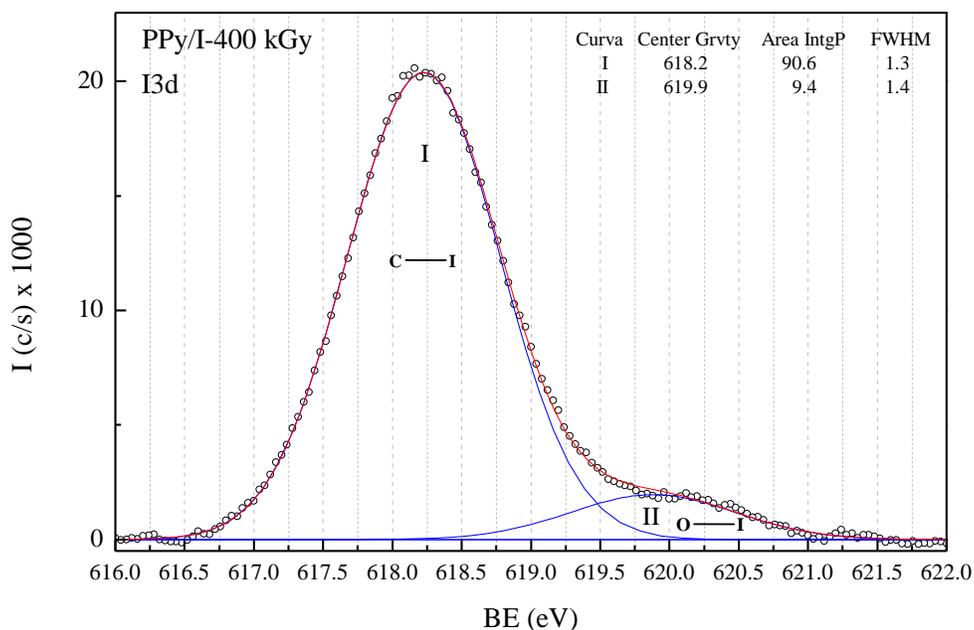


Figura 3.24 (e). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital I3d de PPy/I a 400 kGy.

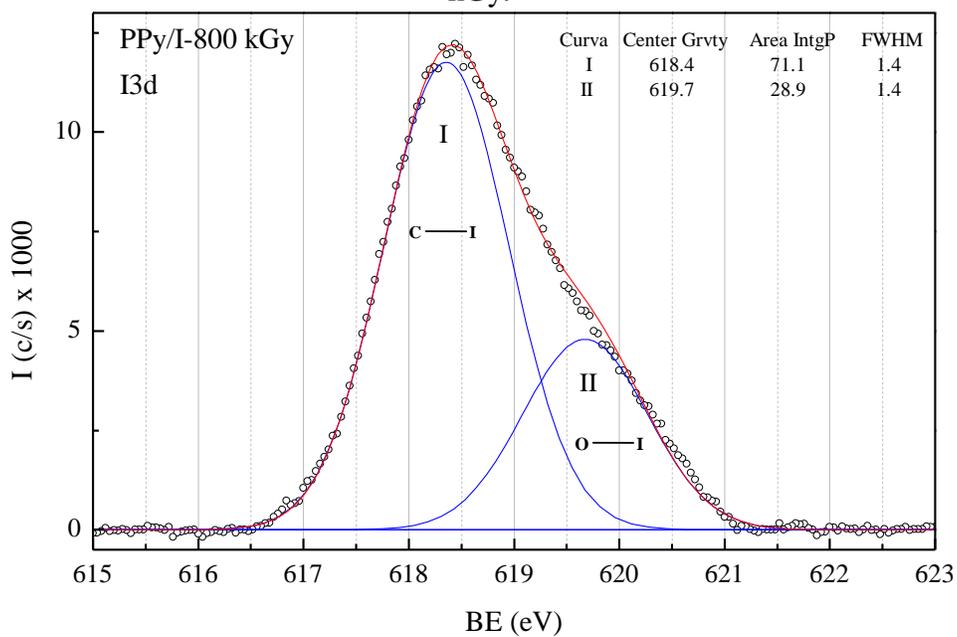


Figura 3.23 (f). Deconvolución de los estados energéticos para el orbital I3d de PPy/I a 800 kGy.

Figura 3. 24. Deconvolución de los estados energéticos para el orbital I3d de los PPy/I a las diferentes dosis de irradiación: a) 0 kGy, b) 50 kGy, c) 100 kGy, d) 200 kGy, e) 400 kGy y f) 800 kGy.



El primer estado corresponde al estado químico C-I con una energía de enlace de 2.47 eV, el cual está presente en todas las dosis de irradiación y el segundo estado químico O-I con una energía de enlace de 2.1 eV solo se observa en las dosis de 200, 400 y 800 kGy. Es posible que la mayor energía aplicada a los polímeros permita unión del Yodo con algunos átomos de Oxígeno. Estos arreglos se muestran en la Figura 3.25.

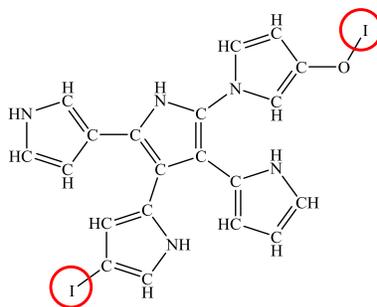


Figura 3. 25. Estados químicos del Yodo.

La Tabla 3.5. Muestra los estados correspondientes al Yodo.

Tabla 3. 5. Principales estados para Yodo.

| 0 kGy       |                | 50 kGy      |                | 100 kGy     |                |
|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| Max BE (eV) | Estado químico | Max BE (eV) | Estado químico | Max BE (eV) | Estado químico |
| 618.3       | <b>C-I</b>     | 618.3       | <b>C-I</b>     | 618.3       | <b>C-I</b>     |
| 200 kGy     |                | 400 kGy     |                | 800 kGy     |                |
| Max BE (eV) | Estado químico | Max BE (eV) | Estado químico | Max BE (eV) | Estado químico |
| 618.3       | <b>C-I</b>     | 618.2       | <b>C-I</b>     | 618.4       | <b>C-I</b>     |
| 619.5       | <b>O-I</b>     | 619.9       | <b>O-I</b>     | 619.7       | <b>O-I</b>     |



Se graficó el porcentaje de área respecto a la máxima energía de enlace con el núcleo (BE) de cada curva obtenida mediante la deconvolución para cada una de las dosis de irradiación. Se observa que el estado químico C-I está en mayor porcentaje, lo cual es lógico por la cantidad de átomos de carbono que presentan los PPy/I. Ver Figura 3.26.

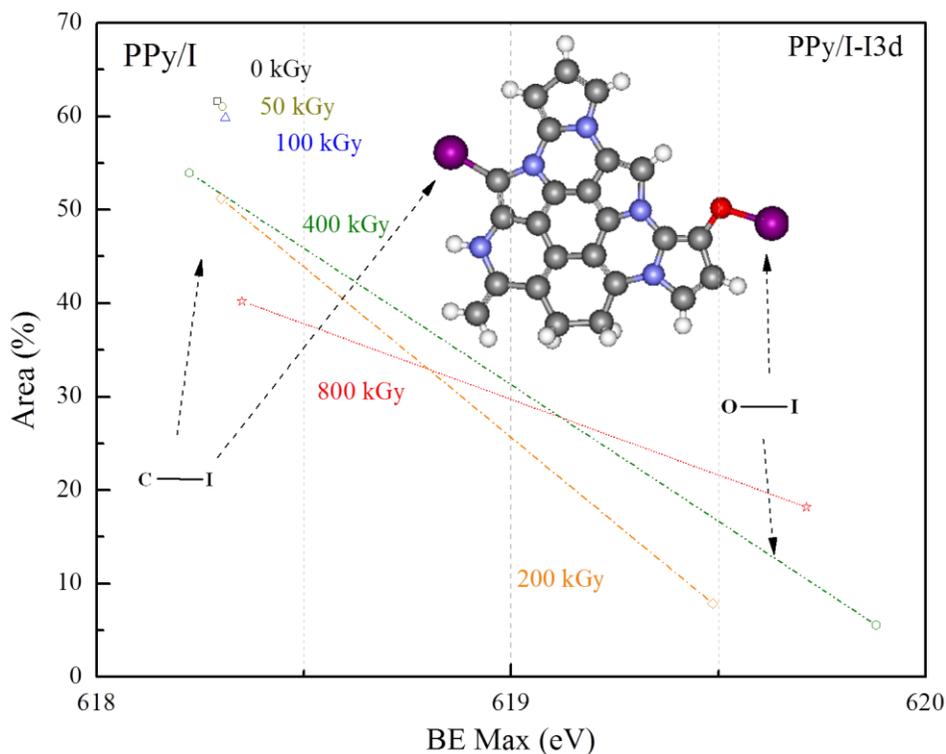


Figura 3. 26. Relación del porcentaje de área respecto a la energía máxima de enlace con el núcleo (BE) para todas las dosis de irradiación.

### 3.2 Análisis morfológico

En la Figura 3.27 se muestra la morfología del polímero sin irradiar presenta superficies planas con aglomerados de apariencia uniforme. El polímero está formado por capas compactas con diferentes espesores debido principalmente a variaciones de presión durante la síntesis. Estos cambios de presión son originados por pequeñas variaciones de flujo del monómero y/o del dopante.

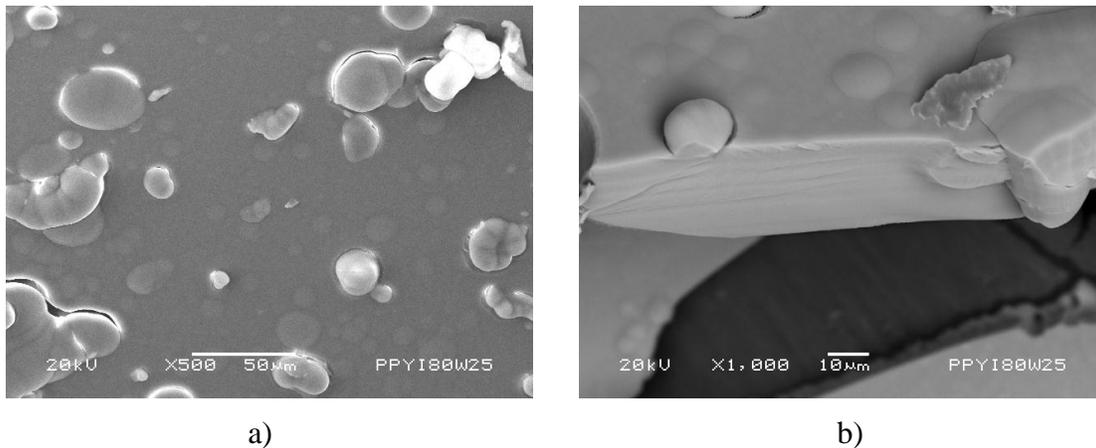


Figura 3. 27. Micrografías de PPy/I sin irradiar.

A la dosis de 50 kGy se observa un incremento en la rugosidad superficial del material ocasionada por la aparición de oquedades y fisuras entre las capas que conforman el material. Ver Figura 3.28.

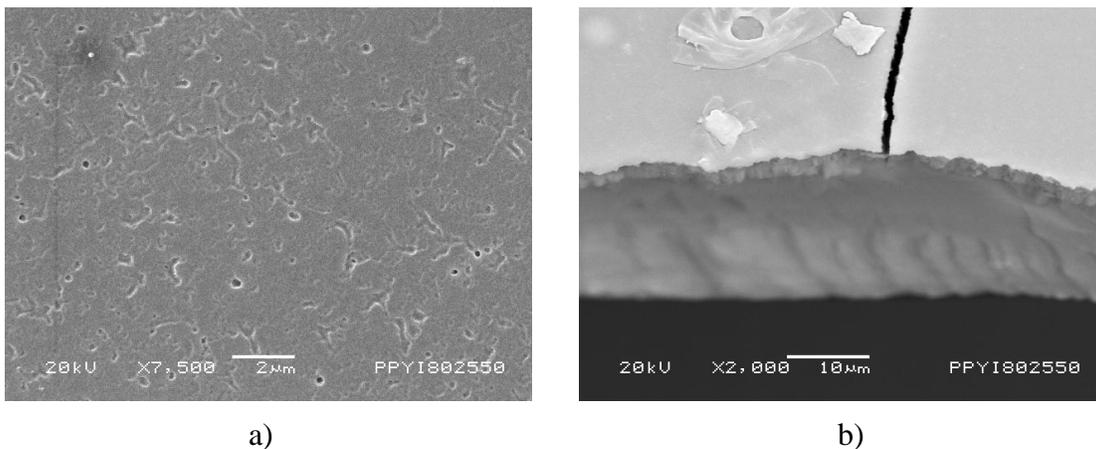
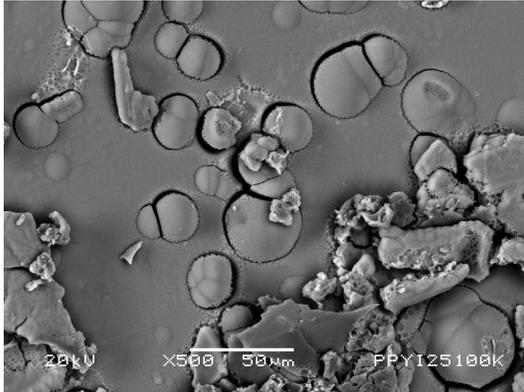


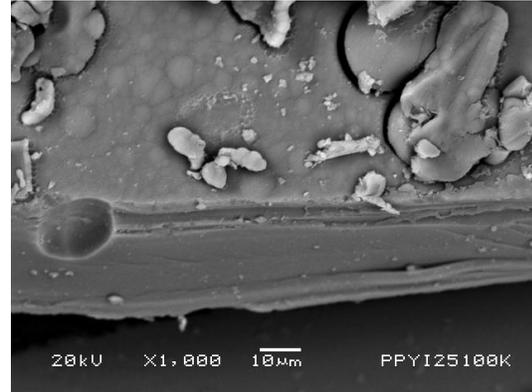
Figura 3. 28. Micrografías de PPy/I a 50 kGy.



La Figura 3.29 corresponde a las micrografías del polímero irradiado a 100 kGy, se observa que aumenta el número y el tamaño de las protuberancias, esto se puede deber a la transferencia de energía de la irradiación gamma que provoca la liberación de moléculas en fase gas.



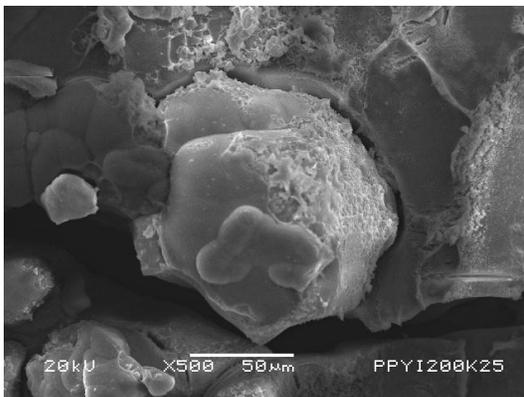
a)



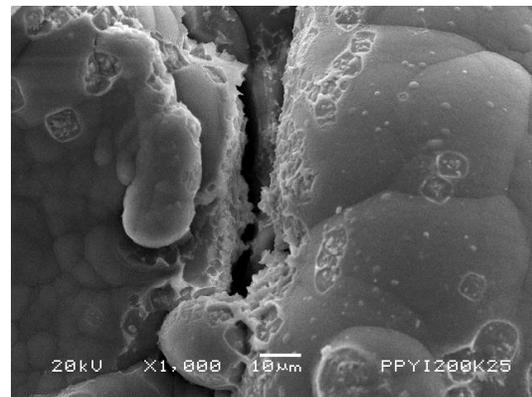
b)

Figura 3. 29. Micrografías de PPy/I a 100 kGy.

En 200 kGy, ver Figura 3.30, la transferencia de energía provoca el desplazamiento de capas, este movimiento entre capas incrementa la rugosidad del material. Se observa que conforme se incrementa la dosis de irradiación con gammas, el desplazamiento es mayor incrementando la rugosidad.



a)



b)

Figura 3. 30. Micrografías de PPy/I a 200 kGy.



El efecto del aumento de rugosidad respecto al aumento de dosis de irradiación se incrementa en la dosis de 400 kGy, ver Figura 3.31. Es posible notar que en la interface entre capas hay una gran cantidad de aglomerados.

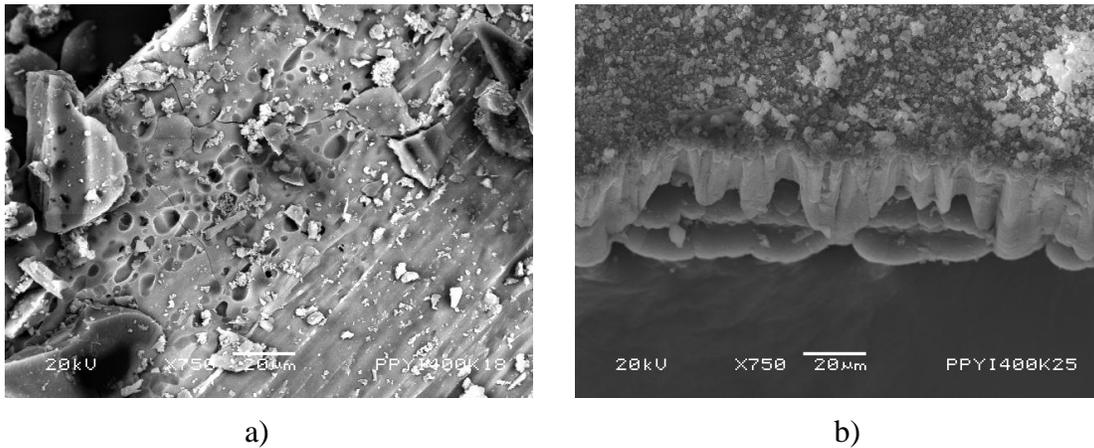


Figura 3. 31. Micrografías de PPy/I a 400 kGy.

Las micrografías correspondientes a la dosis de irradiación a 800 kGy se muestran en la Figura 3.32. Es posible observar que la superficie es muy rugosa debido al levantamiento de las capas. En la Figura 3.32 b) se observa el perfil de una película, donde es posible ver oquedades y que dentro de estas se encuentran partículas, por lo que se puede asumir que las capas de la película están formadas por aglomerados de estas partículas.

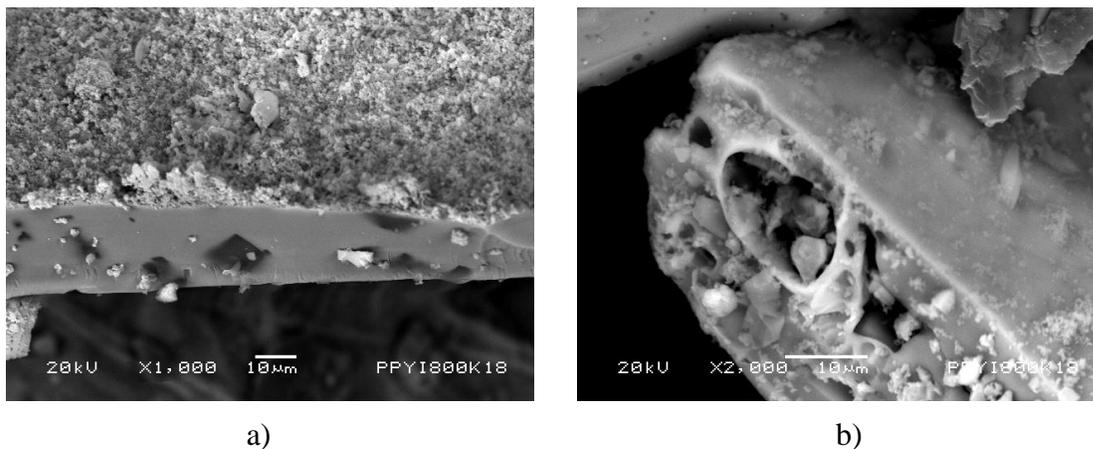


Figura 3. 32. Micrografías de PPy/I a 800 KGy.



### 3.3 Ángulo de Contacto

Para medir el ángulo de contacto se utilizó agua destilada y una solución Krebs-Ringer, se utilizaron 3 gotas de 5 $\mu$ l y se graficó el promedio respecto a la dosis de irradiación. El ángulo de contacto es menor en los PPy/I irradiados, al aumentar la rugosidad con la irradiación lo poros absorben parte de la gota incrementando las fuerzas de adhesión entre la superficie del material y la gota disminuyendo el ángulo de contacto. Todos los polímeros presentan un ángulo menor a 90°, son hidrofílicos. Los biomateriales deben tener afinidad con el medio en el que estarán inmersos.

El polímero irradiado a 800 kGy presenta el menor ángulo de contacto tanto para agua destilada como para la solución Krebs-Ringer, los cuales son de 29.25° y 20.06°. La disminución del ángulo de contacto no es uniforme, esto puede deberse al reacomodo de las capas que conforman los PPy/I. Ver Figura 3.33.

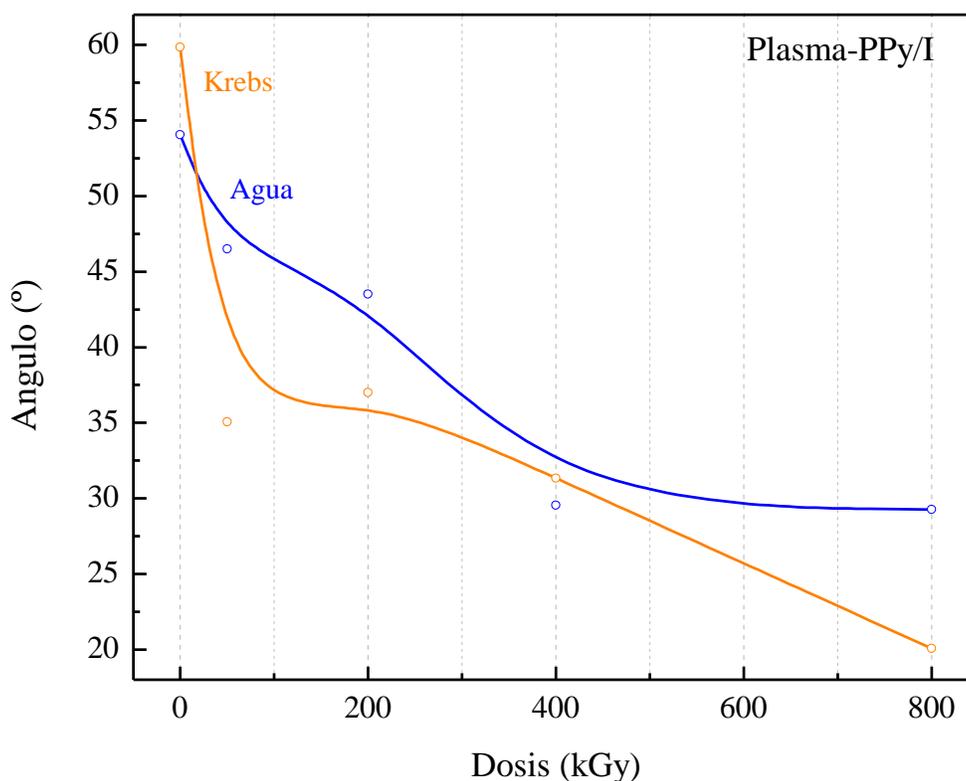


Figura 3. 33. Ángulo de contacto de PPy/I a las diferentes dosis con agua destilada y solución Krebs-Ringer.



### 3.4 Conductividad Eléctrica

Se midió la resistencia del material en ciclos de calentamiento y enfriamiento dentro del intervalo de 0 a 100°C, posteriormente se calculó la conductividad eléctrica y se graficó respecto a la temperatura. Los polímeros se comportan como semiconductores, es decir la conductividad se incrementa conforme se incrementa la temperatura hasta un valor constante cercano a  $10^{-2}$  S/m, ver Figura 3.34. La medición en todos los casos no es uniforme, presenta “brincos”, estas variaciones se deben a la sensibilidad que tienen los materiales respecto al medio. El valor máximo ( $10^{-2}$  S/m) es prácticamente el mismo para las dosis de irradiación de 100, 400 y 800 kGy, el material sin irradiar presenta una conductividad menor. Gómez en 2013 <sup>[5]</sup> estudió la conductividad eléctrica de partículas de PP/I en contacto con soluciones iónicas, el intervalo de conductividad reportado es de  $10^{-10}$  a  $10^{-7}$  S/m. También se ha estudiado la conductividad de materiales compuestos polipirrol-metal, encontrando valores de conductividad en el intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  S/m <sup>[6, 7]</sup>. Por lo que el material aquí mostrado coincide en los intervalos de otros trabajos de investigación.

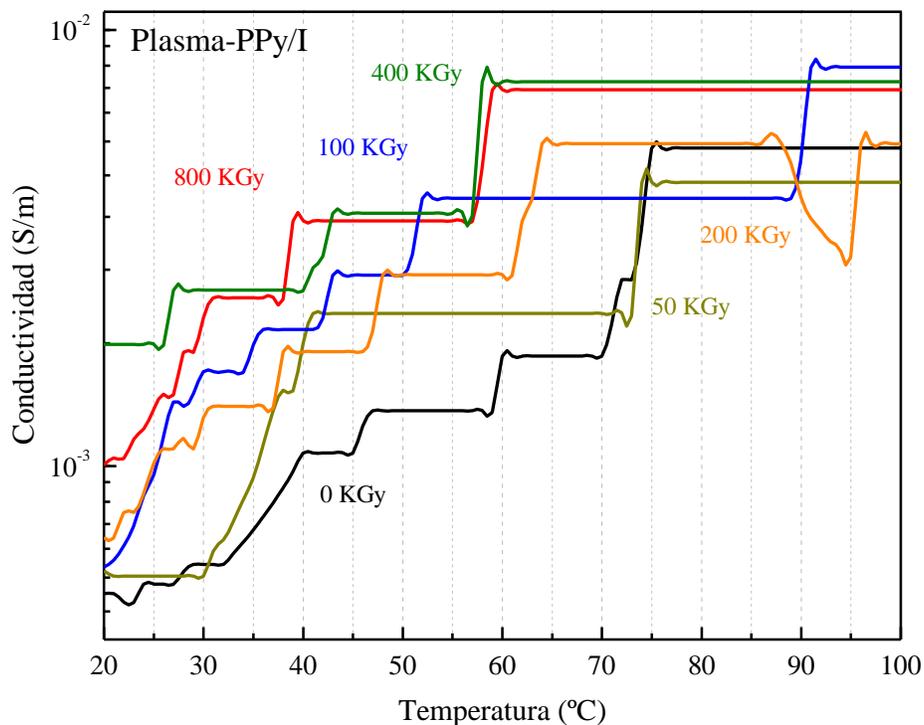


Figura 3. 34. Conductividad eléctrica de PPYy-I respecto a la temperatura para las diferentes dosis de irradiación.



### 3.5 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un rango de temperatura de 20° a 800°C con velocidad de calentamiento lineal de 10°C/min en una atmosfera de nitrógeno de ultra pureza 99.997% con flujo de 20 mL/min. La Figura 3.35 muestra el termograma de los polímeros a las diferentes dosis de irradiación. La pérdida de humedad está presente en los primeros 100°C, posteriormente ocurre la degradación del material, la cual es uniforme y termina en 700°C. Los polímeros presentan un comportamiento similar sin importar la dosis de irradiación.

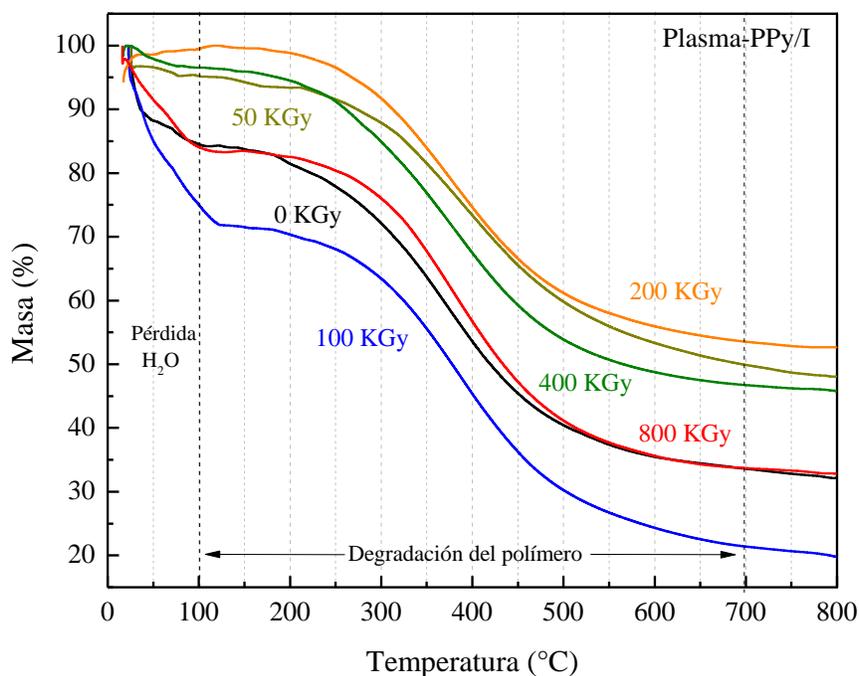


Figura 3. 35. Termograma de PPy/I para todas las dosis de irradiación.

Para analizar mejor la degradación termogravimétrica del polímero se calculó la primer derivada de masa respecto a la temperatura y se graficó en función de la temperatura. Ver Figura 3.36. Este termograma diferencial permite observar que a temperaturas menores a 150°C ocurren varios procesos simultáneos, los cuales pueden ser pérdida de humedad y/o degradación de cadenas cortas de polímeros. Después de esta temperatura ocurre una sola degradación en todos los materiales la cuál como se observó en el termograma finaliza aproximadamente en 700°C.

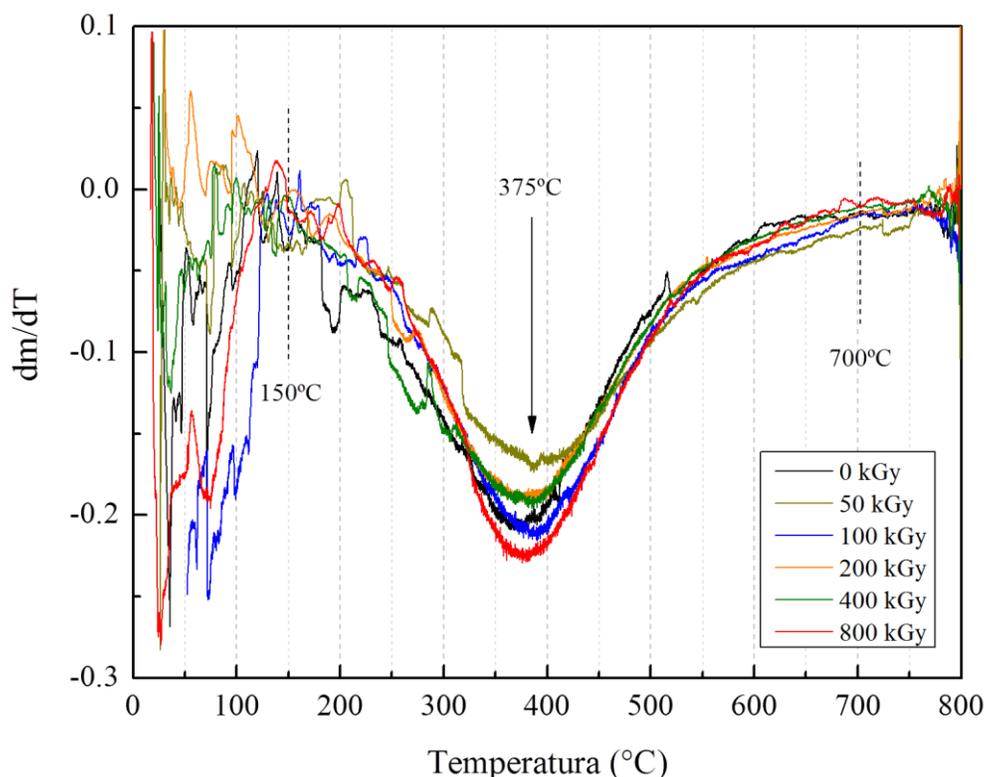


Figura 3. 36. Termograma diferencial de PPy/I para todas las dosis de irradiación.

### Referencias.

- [1] Cruz, G. J., Mondragon-Lozano, R., Diaz-Ruiz, A., Manjarrez, J., Olayo, R., Salgado-Ceballos, H., Olayo, M. G., Morales, J., Alvarez-Mejia, L., Morales, A., Mendez-Armenta, M., Plascencia, N., Del Carmen Fernandez, M. & Rios, C. 2012. Plasma polypyrrole implants recover motor function in rats after spinal cord transection. *J Mater Sci Mater Med*, 23, 2583-92.
- [2] Tian, H., Tang, Z., Zhuang, X., Chen, X. & Jing, X. 2012. Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science*, 37, 237-280.
- [3] O'Donnell James, H. 1989. Radiation Chemistry of Polymers. The Effects of Radiation on High-Technology Polymers. *American Chemical Society*.
- [4] Paosawatyanong, B., Tapaneeyakorn, K. & Bhanthumnavin, W. 2010. AC plasma polymerization of pyrrole. *Surface and Coatings Technology*, 204, 3069-3072.



- [5] Gómez, L. M., Olayo, M. G., Cruz, G. J., González-torres, M., López, O. G. & De Jesús, C. 2013. Interaction of Plasma Polypyrrole Particles with Ionic Solutions. *Macromolecular Symposia*, 325-326, 112-119.
- [6] Fedorková, A., Wiemhöfer, H.-D., Oriňáková, R., Oriňák, A. & Kaniansky, D. 2010. Surface modification of FePO<sub>4</sub> particles with conductive layer of polypyrrole. *Solid State Sciences*, 12, 924-928.
- [7] Khan, A. A. & Paquiza, L. 2011. Electrical behavior of conducting polymer based 'polymeric-inorganic' nanocomposite: Polyaniline and polypyrrole zirconium titanium phosphate. *Synthetic Metals*, 161, 899-905.



## CONCLUSIONES

Se sintetizó polipirrol mediante la técnica de polimerización por plasma y se llevó a cabo la irradiación con gammas a dosis de 50, 100, 200, 400 y 800 kGy para estudiar la evolución de la estructura química y propiedades del polímero en función de la dosis de irradiación.

La estructura química fue estudiada por espectroscopía IR y mostró que no hay cambios significativos en la estructura interna del material al irradiar con gammas a las diferentes dosis, lo que podría interpretarse como que el material es altamente resistente a la irradiación ionizante. Sin embargo, un estudio de los diferentes estados químicos en el polipirrol por XPS mostró que se llevan a cabo muchos cambios en la estructura química del material y que la dosis de irradiación influye grandemente en ello. La técnica de XPS es útil para estudiar la estructura superficial que presenta la materia, esta estructura es diferente dependiendo de la profundidad que se estudie.

Los efectos en carbono son los siguientes: La hidrogenación se reduce aproximadamente un 80% al final de todo el proceso de irradiación, sin embargo en el intervalo de 0 a 50 kGy ocurre la mayor pérdida de átomos de hidrogeno. Los estados entrecruzados aumentan al 70% a 200 kGy, a dosis mayores disminuyen hasta llegar a 50% a 800 kGy. Los estados múltiples se incrementan durante todo el intervalo de irradiación. De forma general se puede concluir que la irradiación promueve la deshidrogenación incrementando el entrecruzamiento y a dosis más elevadas los estados entrecruzados evolucionan hacia estados con enlaces múltiples.

En nitrógeno se puede observar también que la hidrogenación disminuye del 60% en el material sin irradiar a menos del 40% a 800 kGy. El incremento de estados múltiples es del 50% a 800 kGy, sin embargo en dosis intermedias este incremento es mayor. Los estados X tienen incrementos no lineales por el reacomodo de cadenas durante el proceso de irradiación, el incremento total es de 46% a 800 kGy.

Los PPy/I presentan una morfología formada por capas compactas. Al irradiar los polímeros, las capas sufren desplazamiento, incrementando la rugosidad del material. A mayor dosis, mayor rugosidad. Se observa que en la interface de estas capas se encuentran partícu-



las y aglomerados de diferentes tamaños. La morfología influye en la hidrofiliidad, ya que los materiales presentan afinidad a la solución Krebs-Ringer. El ángulo de contacto disminuye conforme se incrementa la dosis de irradiación, por lo que es factible un posterior estudio como biomateriales.

La conductividad de material es similar para todas las dosis de irradiación, el máximo valor alcanzado es de  $10^{-2}$  S/m, lo cual concuerda con los valores reportados. Conforme se incrementa la temperatura también se incrementa la conductividad, es decir los polímeros son semiconductores. La conductividad no es lineal, presenta variaciones que se deben a la sensibilidad al medio y a la naturaleza del material.

La estabilidad térmica del polímero es independiente de la dosis de irradiación aplicada al material.



# ANEXO I

## Gamma-Irradiation to Modify Properties in Polypyrroles Synthesized by Plasmas

Osvaldo G. Lopez,<sup>1,2</sup> Guillermo J. Cruz,\*<sup>1</sup> Ma. Guadalupe Olayo,<sup>1</sup>  
Lidia Ma. Gomez,<sup>1,3</sup> Maribel Gonzalez-Torres,<sup>1,3</sup> Rosa Ma. Gomez,<sup>2</sup>  
Genoveva Garcia-Rosales<sup>4</sup>

**Summary:** This work presents a study about the effect of gamma irradiation in plasma polymers derived from pyrrole. Gamma rays modify the whole energetic equilibrium between the nucleus and the electron clouds which results in rearrangements of atoms, molecules and in modifications in the properties of irradiated materials. Two types of interactions were analyzed, in polypyrroles synthesized from irradiated monomers, and in polypyrroles irradiated after the synthesis. The doses studied were 18 and 40 kGy. The polymers were synthesized by plasma at 13,56 MHz and 100 W. The results indicated that the exposure to gammas promoted dehydrogenation and creation of groups with double and triple bonds. The multiple bonding was reflected in the electrical conductivity which increased up to 9 orders of magnitude, from  $10^{-11}$  in non irradiated polymers to  $10^{-2}$  S/m in the polymers synthesized with monomers irradiated at 40 kGy. Another effect of gammas was the increase in the roughness of polymers which affects the hydrophilicity, this property was evaluated by measuring the contact angle of polymers with a Krebs-Ringer solution. The angles reached up to  $72^\circ$  in surfaces with the greatest pores.

**Keywords:** conductivity; gamma; plasma; polymers; pyrrole

### Introduction

Gamma-rays are electromagnetic emissions with wavelengths  $<0.1 \text{ \AA}$  generated by nuclear decays which penetrate deeply the atomic electron clouds changing the energetic balance among them. The main changes in polymers subjected to gamma radiation are bond breaking which generates free radicals, producing among other

effects, molecular fragmentation, creation of new bonds, many of them multiple, and cross-linking.<sup>[3,7]</sup> Organic materials need thousands of Gy to modify the structures, but inorganic materials need up to millions of Gy to obtain measurable modifications. From a biological standpoint, the reactivity produced by gammas is intense and causes cell damage.<sup>[2]</sup>

There are several works about the effect of gamma irradiation in organic and inorganic materials, however, the effect of gammas in plasma polymers up to now is almost unknown.<sup>[1,2]</sup> In this panorama, the polymer of interest in this work is plasma polypyrrole (PPy) because it has several potential applications.<sup>[8,9]</sup> The structure of pyrrole is formed by conjugated bonds which favors the conductivity and also has the amine group which works in the biocompatibility of their polymers. Both properties are the main advantages of

<sup>1</sup> Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca, Km. 36.5, Ocoyoacac, Edo. Mex., CP 52750, México  
E-mail: guillermoj.cruz@hotmail.com

<sup>2</sup> Posgrado en Ciencias Químicas, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan y Colón, Toluca, Edo. Mex., CP 52000, México

<sup>3</sup> Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan y Colón, Toluca, Edo. Mex., CP 52000, México

<sup>4</sup> Departamento de Posgrado, Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n, Col. La Virgen, Metepec, Edo. Mex., CP 5214, México

polypyrrole implants in the central nervous system, which are of interest in this work.

The effect of gammas was studied at doses of 18 and 40 kGy in the structural, morphological, electrical and hydrophilic properties of polypyrrole doped with iodine (PPy/I) synthesized by plasma. Low doses were chosen to study the first steps in the structure modification. The objective was to evaluate the physicochemical modification in the polymers as a consequence of gamma exposure to enhance the bioactivity of polypyrroles. Two different modes of gamma application were studied, one in polypyrroles previously synthesized and another mode irradiating the monomer to later synthesize the polymer with this gamma-activated monomer.

### Experimental Part

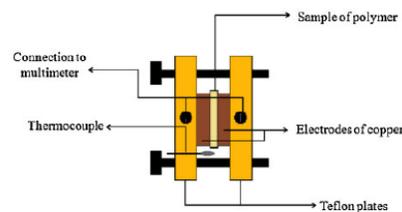
The synthesis by plasma of polypyrrole doped with iodine was made by means of glow discharges at 13.56 MHz, 100 W and 240 min in a 1500 cm<sup>3</sup> tubular glass reactor with electrodes of 6.5 cm diameter and stainless steel flanges.<sup>[10]</sup> One electrode was connected to the RF output of the power supply (Advanced Energy RFX 600) combined with a matching network, and the other to the ground. Pyrrole (Aldrich 98%) and iodine (Aldrich 98%) were deposited in hermetic containers, vaporized and injected separately into the reactor at room temperature and 0.1 mbar. Pressure was handled with an Alcatel Pascal 2015C1 vacuum pump combined with an Alcatel LNT 25S gas condenser and a Pirani gauge. The vapors inside the reactor mixed freely.

Other polypyrroles were synthesized in the same conditions with pyrrole previously irradiated with gammas at 18 and 22 kGy with a Co-60 MDS Nordion JS6500 irradiator. To indicate the gamma irradiation in the monomer previous to the polymerization, the name of the resulting polypyrroles have the  $\gamma$  symbol before the PPy/I legend, the numbers in the name indicate the gamma dose applied to the monomer, example:  $\gamma$ -PPy/I-18 kGy.

The polymeric films were synthesized on the inner surface of the reactor walls. At the end of the polymerization, they were washed and swollen with distilled water and detached from the walls with a thin spatula. Once PPy/I was synthesized, part of the polymers were irradiated at 18 kGy, analyzed and irradiated again at 22 kGy. As the doses are cumulative, the final dose was 40 kGy. The name of these polypyrroles has the  $\gamma$  symbol and the gamma dose applied after the PPy/I legend, example: PPy/I- $\gamma$ -18 kGy.

The structure of polypyrroles was studied by infrared (IR) spectroscopy with a Nicolet Magna 550 spectrophotometer in the 400–4000 cm<sup>-1</sup> interval with a 4 cm<sup>-1</sup> step; and by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with an Al monochromated Thermo K-Alpha spectrometer in survey mode. The morphology was studied with a Jeol JSM-5900LV scanning electron microscope.

As the signals interchanged by neurons are ionic, the transference of charges is fundamental in the communication among them. In the polymeric implants, electric conductivity is an important variable to this mechanism and is studied measuring the electric resistance (Otto MX-620 and AlphaLab High Resistance meters) in a two-probe scheme with the polymers in the middle of two Cu electrodes supported on a non-conductor frame, see Figure 1. The polymers were heated up to 100 C to evaporate moisture that may interfere with the transference of charges. Conductivity evaluated in this way considers the entire



**Figure 1.** Diagram of the parallel plates device used for measuring the electrical resistance in polymers.

volume of the sample and not only the superficial activity.

The hydrophilicity of polypyrroles was estimated measuring the contact angle of Krebs-Ringer (KR) solution drops on the surface of the polymers. The composition of the KR solution used in this work has salt concentration similar to human fluids, in mM: NaCl=117.04, NaHCO<sub>3</sub>=25.01, KCl=4.7, CaCl<sub>2</sub>=3.32, MgSO<sub>4</sub>=2.39, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>=1.2. To calculate the contact angles, photographs of the drops on the surfaces were taken with a Dino-Lite AMU14T optical-digital microscope and a tangent line was collocated on a point of the perimeter where the gas, liquid and solid phases join. Then, the angle between the surface and the tangent line was measured.

## Results and Discussion

### Structure of Polymers

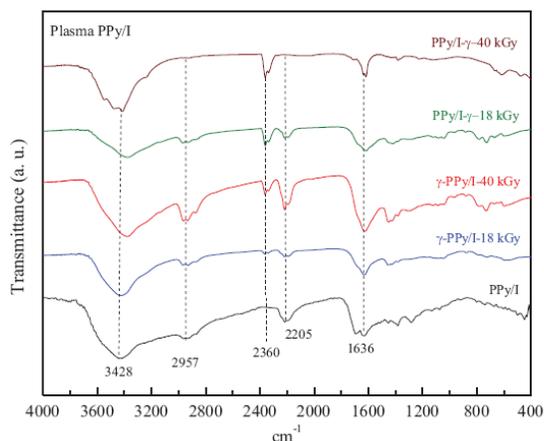
To compare the structure of gamma irradiated polypyrroles, Figure 2 shows the IR spectra of the polymers applying different doses. The first curve, at the bottom, corresponds to the structure of PPy/I without irradiation and is considered

as a reference to study the changes in the structure. From bottom to top, the second and third curves correspond to  $\gamma$ -PPy/I at 18 and 40 kGy doses, respectively. The fourth and fifth curves correspond to PPy/I- $\gamma$  at 18 and 40 kGy doses, respectively.

The most intense and widest absorption is located between 3700 and 3000 cm<sup>-1</sup> in all polymers and is due to the presence of three combined functional groups, N–H and C–H from pyrrole rings, and O–H due to partial oxidation in the structure. These groups do not have significant changes with the gamma doses.

The small absorption between 3000 and 2850 cm<sup>-1</sup> belongs to aliphatic C–H bonds. These groups are usually formed due to fragmentation of pyrrole rings, which result in small chains of alkenes. This is more or less common in plasma polymers if the energy of the discharge increases beyond the degradation limits of molecules. Instabilities in pressure or in the electric and/or thermodynamic conditions may suddenly increase the discharge energy.<sup>[11]</sup> This absorption increases with the dose in  $\gamma$ -PPy/I, but significantly reduces to almost disappear in PPy/I- $\gamma$  at 40 kGy.

This behavior suggests that gamma irradiation promotes dehydrogenation in



**Figure 2.** IR spectra of PPy/I,  $\gamma$ -PPy/I and PPy/I- $\gamma$  irradiated at 18 and 40 kGy.

the polypyrroles already formed. However, if gammas are applied to the monomers before the polymerization, the fragmentation increases with the dose. Dehydrogenation is one reaction mechanism in the formation of polymers by plasmas and gammas push the dehydrogenation and the formation of multiple bonds even more.

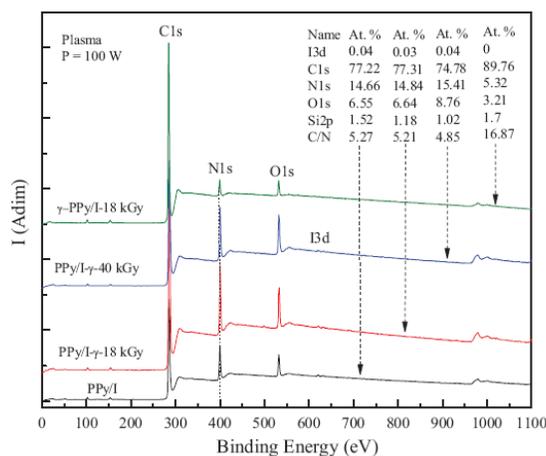
The absorption with peaks in 2205 and 2360  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to multiple bonds, triple as  $\text{C}\equiv\text{N}$  or  $\text{C}\equiv\text{C}$ ; or double bonds relatively near to influence between them, for example in  $=\text{C}-$ .  $\text{CO}_2$  can also be found in this region around 2365  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[12–14]</sup> Both peaks are related with gamma irradiation, because when one reduces the other increases. This kind of multiple bonds appear in highly dehydrogenated structures, usually resulting after pyrrole fragmentation. Triple bonds increase in  $\gamma$ -PPy/I but decrease in PPy/I- $\gamma$  with the gamma dose, to almost disappear at 40 kGy. On the other hand, multiple double bonds increase with the gamma dose in  $\gamma$ -PPy/I, clearly manifested at 40 kGy. However in PPy/I- $\gamma$ , they appear and stabilize from 18 to 40 kGy. These results suggest that triple bonds are more sensitive than multiple double bonds to gamma doses.

The absorption between 1750 and 1500  $\text{cm}^{-1}$  may be associated with non consecutive double bonds, as  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  and  $\text{C}=\text{N}$  that appear by moderate dehydrogenation of polymers. This absorption does not have great changes in polypyrroles irradiated with low gamma doses, but at 40 kGy, the structure of  $\gamma$ -PPy/I is clearly modified. Most of the functional groups show modifications at this gamma dose.

#### Elemental Content

Fragmentation of polypyrroles with gamma doses was studied through the elemental content of polymers obtained by XPS. Figure 3 shows the survey spectra of PPy/I,  $\gamma$ -PPy/I and PPy/I- $\gamma$  with different irradiation doses with its associated atomic distribution. The main signals detected are C1s at 285.9 eV, N1s at 397.5 eV, O1s at 532.4 eV and I3d at 624.6. Traces of O1s and Si2p usually appear in almost all surfaces due to atmospheric contamination and may increase its own content in the sample. As in the case of the IR analysis, C and N atoms are attributed to the pyrrole structure and O atoms can be attributed to the partial oxidation in the material.

The stoichiometric C/N atomic ratio of pyrrole and polypyrroles is 4, however on



**Figure 3.** XPS survey spectra of PPy/I,  $\gamma$ -PPy/I and PPy/I- $\gamma$ .



the surface of PPy/I this ratio is 5.27 and after gamma irradiation at 18 and 40 kGy reduces to 5.21 and 4.85, respectively. Superficial  $C/N \approx 5$  represents a common atomic ratio in polypyrroles synthesized by different methods, chemical, electrochemical and plasma, and can be due to residuals of the synthesis and to a different magnitude of pyrrole fragmentation. Thus, the structure of PPy/I- $\gamma$ -18 kGy does not change significantly, and at 40 kGy, the C/N ratio only diminishes slightly.

However, if the monomer is irradiated before the polymerization,  $\gamma$ -PPy/I, the C/N ratio increases up to 16.87 indicating high increases in fragmentation compared to the other polypyrroles. Nevertheless, considering that the IR spectra are similar in all polymers, it is possible that the fragments had polymerized as amined alkenes.

Another important consideration is the doping level represented by the iodine content. This percentage varies between 0.03 and 0.04 in PPy/I and PPy/I- $\gamma$ . However in  $\gamma$ -PPy/I this value was almost zero, which is an indication that the polymers formed with irradiated monomers do not accept the iodine doping in the same conditions as the other plasma polypyrroles. This is important in biomaterials because the doping with iodine have been found essential in the bioactivity of plasma polypyrroles.

#### Morphology

Morphology of PPy/I is formed by consecutive compact layers and irregular fragments. Small variations in the synthesis conditions, especially pressure, usually cause the layer in course to end in some areas, where new layers start. Small particles are formed with this process as well. As a consequence of this effect, the final morphology is composed of a group of stacked layers separated and joined in different areas. Nevertheless, if pyrrole rings fragment, each segment follows its own reaction and morphology direction creating other layers and particles, see Figure 4 which shows that the particles in all polymers are everywhere, on the

surfaces and inserted between layers forming complex configurations.

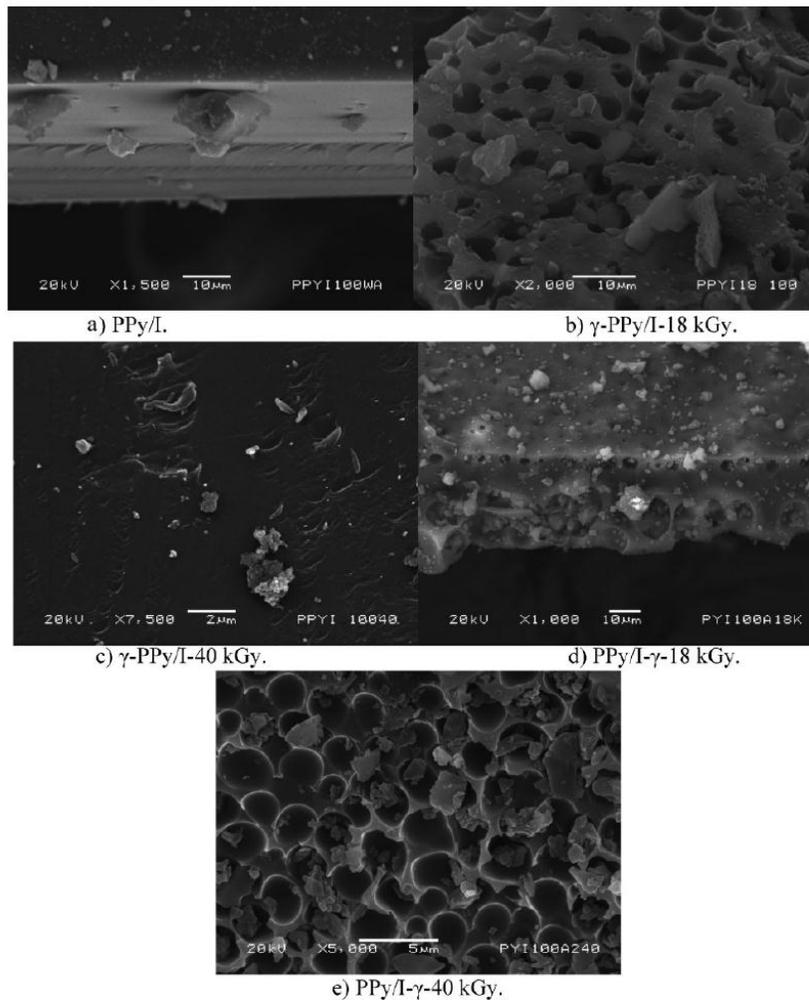
However, although morphology resembles the effect of physical variables more than chemical ones, the fragmentation promoted by gammas increases this effect in  $\gamma$ -PPy/I and PPy/I- $\gamma$  producing particles and voids from a very small length up to 10  $\mu\text{m}$ , see Figure 4. The distribution of pores in Figure 4b),  $\gamma$ -PPy/I-18 kGy, and in Figure 4c), PPy/I- $\gamma$ -40 kGy, is remarkable. In Figure 4d), PPy/I- $\gamma$ -18 kGy, the layers include several particles inside.

#### Contact Angle

The study of contact angles between polymer surfaces and drops of fluids provides information about the affinity of surfaces in respect to the fluid in which the material will be immersed.<sup>[15]</sup> If the polymer gets wet, the possibilities of the surface to interact with the human fluids and cells increases as well. As the polymers of this work are studied with the purpose to use as biomaterials, a Krebs-Ringer solution with salt concentration similar to the human body was used.<sup>[16]</sup> The advance contact angles were measured depositing 3 consecutive drops, each one of 10  $\mu\text{L}$ , on the polymer surfaces, measuring the tangent of each drop with the surface.

Figure 5 presents the angles measured in all polymers. The highest angles were obtained between 67° and 72° in PPy/I- $\gamma$ -40 kGy and in  $\gamma$ -PPy/I-18 kGy, with small modifications with respect to the drop volume. These polymers have the greatest irregularities, pores and voids, on the surface. PPy/I- $\gamma$ -18 kGy had the lowest angles, in the 37°–44° interval. The surface of this polymer shows few small pores, but many little particles randomly distributed. The angles increase and decrease with the drop volume. The other polymers have contact angles between these intervals. In general terms, hydrophilicity increases as the contact angles decrease.

The contact angles are very sensitive to the characteristics of the surface, which in turn is very sensitive to gamma irradiation. The roughness in the surface has a contrasting



**Figure 4.** Morphology of PPy/I,  $\gamma$ -PPy/I and PPy/I- $\gamma$  irradiated at 18 and 40 kGy.

effect, pores with the same dimension may reduce the contact angle, but the mix of irregularities of different sizes usually tend to increase the angles increasing hydrophobicity in surfaces.

#### Electrical Conductivity

The biological interaction between cells and polypyrroles has many components; one of

them is the electrical affinity, especially in cells that communicate with ionic pulses. So, the electrical conductivity in the polypyrroles of this work was studied obtaining the resistance in the polymers in the 20–100 C interval, and later calculating the conductivity, see Figure 6. The global tendency shows that conductivity increases with temperature in the  $10^{-11}$ – $10^{-2}$  S/m interval.

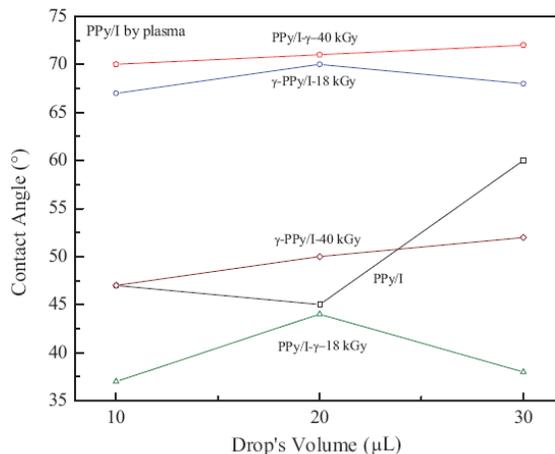


Figure 5. Contact angle of PPy/I,  $\gamma$ -PPy/I and PPy/I- $\gamma$  irradiated at 18 and 40 kGy.

PPy/I shows conductivity in the  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  S/m interval. This is the lowest conductivity obtained in all polypyrroles of this study at  $T > 50^\circ\text{C}$ . Both polymers irradiated after the synthesis, PPy/I- $\gamma$ , present a similar trend with conductivity from  $10^{-9}$  to  $10^{-6}$  S/m with 2 tendencies, increasing up to  $T < 65^\circ$ , to later stabilize up to  $100^\circ\text{C}$ . Each tendency represents a different conduction mechanism. The gamma irradiation increased conductivity in two orders of magnitude in these polymers. The signal of multiple double bonds appearing in the IR spectra centered at  $2347\text{ cm}^{-1}$  may be the main difference in

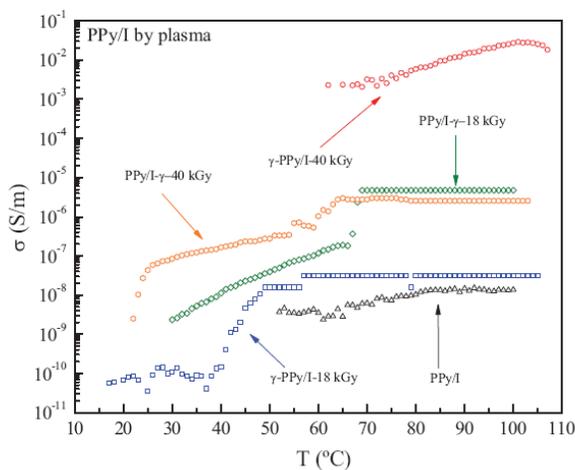


Figure 6. Electrical conductivity of PPy/I,  $\gamma$ -PPy/I and PPy/I- $\gamma$  at 18 and 40 kGy.



the structure between irradiated, PPy/I- $\gamma$ , and non irradiated, PPy/I, polymers.

In  $\gamma$ -PPy/I, conductivity increases with the dose. At 18 kGy, conductivity shows values from  $10^{-11}$  to  $10^{-8}$  S/m, with two inflection points, one at approximately  $37^\circ$  and another at  $48^\circ$ . However, at 40 kGy, conductivity increases up to the interval between  $10^{-3}$  to  $10^{-2}$  S/m. This is the maximum conductivity reached in all polypyrroles studied in this work. This polymer had the greatest signals of multiple bonds, multiple double and triple, in the IR absorption; see the absorption at 2347 and  $2205\text{ cm}^{-1}$ .

The formation of multiple bonds discussed earlier promoted by gamma irradiation may be the cause of the increase in these signals and in the conductivity in most of irradiated polymers, because the transference of electric charges usually increases with dislocations in the electronic cloud along the polymeric structure. The increase of conductivity in polymers with gamma irradiation in different conditions has also been observed by other authors.<sup>[17–19]</sup>

## Conclusion

Polypyrroles doped with iodine were synthesized by plasma to study the effect of gamma irradiation on them at 18 and 40 kGy doses. The results showed that all polymers, irradiated and non irradiated, have similar structure with N–H, O–H, C–H, C=C, C=N, C=O, C $\equiv$ C and C $\equiv$ N functional groups in different proportion. The effect of gammas was found mainly in the groups with double and triple bonds, which increased as a consequence of gamma exposure suggesting high dehydrogenation. This modification in the structure was reflected in the electrical conductivity which increased up to 9 orders of magnitude, from  $10^{-11}$  to  $10^{-2}$  S/m in PPy/I synthesized with pyrrole irradiated at 40 kGy.

Morphology of polymers without irradiation was formed by compact layers

and particles with different thickness and size with rough surface. However, with the gamma doses, the layers separate and consequently the roughness increases affecting the contact angles between surfaces and test fluids. Although this effect depends also on other factors such as the dimension of protrusions, pores and the size of the test fluids drops, the highest contact angles, up to  $72^\circ$ , were found in surfaces with the greatest pores promoted by gamma irradiation.

These results may help to understand the modifications in the structure of plasma polypyrroles with gamma irradiation with the purpose of using them as human implants.

*Acknowledgements:* The authors thank CONACYT for the financial support to this work through projects 130190 and 154757 and to Jorge Perez for the support in the scanning electron microscopy.

- [1] M. H. Paranhos, V. A. dos Santos, C. Abrahão, W. E. de Vasconcelos, C. Costa, *Progress in Nuclear Energy* **2011**, 53, 1140.
- [2] S. Wang, G. Zhang, Z. Zhang, M. Zou, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2007**, 298, 158.
- [3] K. G. Desai, H. J. Park, *Drug Delivery* **2006**, 13, 39.
- [4] R. M. Radwan, *Journal of physics d: applied physics* **2009**, 42, 015419.
- [5] M. Liu, Y. Yin, Z. Fan, X. Zheng, S. Shen, P. Dengm, C. Zheng, H. Teng, W. Zhang, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2012**, 274, 139.
- [6] M. J. Martínez, P. Castell, V. Martínez, M. T. Martínez, P. J. Alonso, J. A. Puértolas, *Composites Science and Technology* **2011**, 71, 282.
- [7] M. F. Zaki, E. K. Elmaghraby, *Journal of Luminescence* **2012**, 132, 119.
- [8] J. John, S. Sivaraman, S. Jayalekshmy, M. R. Anantharaman, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2010**, 71, 935.
- [9] R. Olayo, C. Rios, H. Salgado, G. J. Cruz, J. Morales, M. G. Olayo, M. Alcaraz, L. Alvarez, R. Lozano, C. Morales, A. Diaz, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2008**, 19(2), 817.
- [10] G. J. Cruz, J. Morales, R. Olayo, *Thin Solid Films* **1999**, 342, 119.
- [11] J. Friedrich, *Plasma Processes and Polymers* **2011**, 8, 783.



104 | *Macromol. Symp.* **2013**, 325–326, 96–104

- [12] B. Paosawatyanong, K. Tapaneyakorn, W. Bhanthumnavin, *Surface and Coatings Technology* **2010**, 204, 3069.
- [13] A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, L. Hanley, A. Grinevich, H. Boldyryeva, A. Mackovu, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 23086.
- [14] Y. C. Ning, *Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques*, Wiley-VHC, 326, **2005**.
- [15] E. Colín, M. G. Olayo, G. J. Cruz, L. Carapia, J. Morales, R. Olayo, *Progress in Organic Coatings* **2009**, 64, 322.
- [16] M. B. Maloy, M. K. Sahu, S. Mandal, P. K. Gupta, *Indian J Physiol Pharmacol* **2009**, 53(2), 155.
- [17] H. M. Hamzah, E. Saion, N. Yahya, A. Kassim, E. Mahmud, H. M. Yousuf, M. I. Shahrim, A. Othman, Y. N. Mohd, A. M. Ahmad, *Journal of Nuclear and Related Technology* **2007**, 4, 1.
- [18] A. M. Ahmed, E. Saion, N. Yahya, A. Kassim, D. K. Mohd, S. Hashim, *Journal of Engineering Science and Technology* **2007**, 2(1), 111.
- [19] O. Guven, *Radiation Physics and Chemistry* **2007**, 76, 1302.